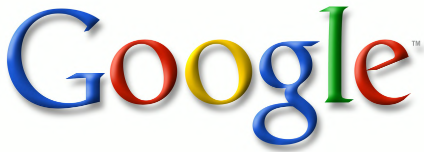


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

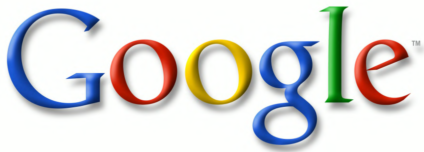
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Jr, Bennett F. ...
181 TREMONT ...
BOSTON, MASS.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmakognosie, Pharmacie

und

Toxikologie

herausgegeben

von

Dr. Heinrich Beckurts,
Professor an der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Neue Folge
des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

24. Jahrgang. 1889.

(Der ganzen Reihe 49. Jahrgang.)

Erste Hälfte.



Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.
1891.

Digitized by Google

Digitized by Google

Verlag von VANDENHOECK & RUPRECHT in Göttingen.

Vor Kurzem ist vollendet:

Commentar

zum

Arzneibuch für das Deutsche Reich

Dritter Ausgabe.

(Pharmacopœa Germanica, editio III.)

Mit

vergleichender Berücksichtigung der früheren deutschen u. a. Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch und **Dr. Alfred Schneider**

Apotheker in Berlin. Korps-Stabsapotheker in Dresden.

45¹/₄ Bogen Lex.-8. Preis geh. **13 Mk.**

In solidem und schönem Lederband 15 Mk. 50 Pf.

Nachdem der Commentar bereits in der Lieferungsausgabe überaus weite Verbreitung und in der gesamten Fachpresse eine geradezu glänzende Aufnahme gefunden hat, empfehlen wir ihn der Beachtung weitester Kreise. Jede Buchhandlung wird das Werk auch zur Ansicht liefern.

Aus Besprechungen.

In der Pharmaceutischen Zeitung 1891 No. 23 nennt Herr Dr. E. Biltz-Erfurt in einer ausführlichen Besprechung den Hirsch-Schneider'schen Commentar **„einen wahren Schatz von Wissen, von praktischer Erfahrung und wohlbegründetem Urtheil,** der bei aller Knappheit in der Darstellung, die sich nur zu Gunsten der äusserst lehrreichen Beschreibung der Bereitungsweisen wichtiger Chemikalien ausführlicher gestaltet, doch eine so erschöpfende Vollständigkeit darbietet, wie sie nur die langjährige Vertrautheit mit Arbeiten grade dieses Charakters, und der durch eine eminente Beherrschung des Gebietes für das Ganze und für jedes Kleinste geschärfte Blick zu gewähren vermag . . . "

und sagt zum Schluss:

„Nach allem Dargelegten kann ich zum Schlusse meine aufrichtigste Ueberzeugung dahin aussprechen, dass der vorliegende Commentar zufolge der durch die Person der Herren Verfasser gewährleisteten Zuverlässigkeit seiner Ausführungen, und bei seinem, einer wahrhaft universellen Pharmakopöekenntniss entspringenden Reichthum an Gesichtspunkten von Be-

deutung, praktischen sowohl als theoretischen und zum Nachdenken anregenden, als eine vorzüglich geeignete Einführung in das neue Arzneibuch, besser Pharmacopoea Germanica edit. III, allen betheiligten Kreisen — den Kollegen, den Aerzten und medizinischen Beamten, den Fabrikanten und Drogisten — aufs Wärmste empfohlen werden kann."

Herr Prof. Tschirch, Director des pharmac. Instituts in Bern, schreibt in der „Schweiz. Wochenschrift f. Pharm." 1890 Nr. 53 im Anschluss an eine Erwähnung der drei Commentare zum Arzneibuch: „..... Greifen wir den mittleren (Hirsch-Schneider) heraus, welcher dadurch, dass er im Rahmen eines Commentars bleibt und doch ausführlich ist, von vornherein für sich einnimmt."

„Ein Commentar soll weder ein Lehrbuch sein, noch ein Handbuch, noch eine Receptsammlung. Er soll — meines Erachtens — sich an den Text der Artikel der Pharmacopoe halten, denselben erläutern und erklären, ev. ergänzen und kritisieren und vergleichende Ausblicke auf die Pharmacopoeen andrer Länder werfen, nichts mehr und nichts weniger. Die technische, chemische, botanische, physiologische und therapeutische Seite gehört in ein Handbuch der pharmaceutischen Theorie und Praxis, nicht in einen Commentar. Wenn ich mich über diese Dinge orientieren will, werde ich niemals den Commentar einer Pharmacopoe, die naturgemäss nur eine beschränkte Zahl von Mitteln aufführt, zu Rate ziehen, sondern ein Handbuch, welches alle in Betracht kommenden Substanzen enthält. Ich betrachte es als einen Vorzug, dass ein Commentar nicht alles sagt, was über den Gegenstand zu sagen wäre."

„Der *Hirsch-Schneider'sche* Commentar stellt sich auf den oben charakterisierten Standpunkt. Er verbreitet sich auf's ausführlichste über den Text und seine Erklärung, zieht überall die früheren deutschen und die übrigen europäischen Arzneibücher herbei und bringt über die rein wissenschaftliche Seite nur das allernotwendigste. Das erscheint mir richtig und dem Wesen eines Commentars entsprechend. Da und dort einige Vorschläge für eine bessere Prüfung einzuschalten, halte ich ebenfalls noch für durchaus zulässig und in den Rahmen hinein gehörig. Naturgemäss zeigt aber selbst ein Commentar die charakteristischen Züge seines Verfassers und so erkennen wir denn auch auf jeder Seite das Gesicht des Verfassers der „Universalpharmacopoe" wieder, eines Werkes, das einen Fleiss und eine Ausdauer verlangte, die wir bewundern gelernt haben und die Keiner bei dem von Krankheit heimgesuchten, bejahrten Verfasser suchen würde."

„Für alle die, welche in einem Commentar das suchen, was der Name andeutet, dürfte der Hirsch-Schneider'sche willkommen sein. Ich empfehle ihn angelegentlichst."

In der Pharmaceutischen Centralhalle 1890 Nr. 52 heisst es: „Mitten zwischen beiden (d. h. den anderen Commentaren zum Arzneibuch) steht der *Hirsch-Schneider*'sche Commentar, welcher zufolge einer geschickten Anordnung des Stoffes ein grosses Wissensmaterial dennoch in grosser Kürze bewältigt. Einen besonderen Werth erlangt dieser Commentar dadurch, dass neben einer vorzüglichen Commentirung der Bestimmungen des Arzneibuches oftmals eine vergleichende Uebersicht über die bezüglichen Angaben anderer Pharmakopöen gegeben ist, und daran anschliessend kritische Bemerkungen Platz gefunden haben. Und dass die letzteren in kühl abwägender, objectiver Weise, niemals in verletzender Form in die Besprechung der Einzelartikel eingeflochten sind, gereicht dem Commentar gewiss zum Vortheil. Die glückliche Verbindung einer auf dem Gebiete des Pharmakopöewesens anerkannten ersten Autorität mit einer jüngeren, ganz auf dem Boden der neueren Errungenschaften der wissenschaftlichen Pharmacie stehenden tüchtigen Kraft haben ein nach jeder Seite hin ausgiebiges und befriedigendes Werk zu Tage gefördert, welches einen Ehrenplatz in der pharmaceutischen Literatur einnehmen wird."

In der Chemikerzeitung 1891 Nr. 31 sagt Herr P. Zipperer: „Der Commentar hält vollkommen das, was sein Name verspricht; er ertheilt in dem gegebenen Rahmen nicht nur dem Apotheker, sondern auch allen denen, deren Beruf es ist, sich mit pharmaceutischen Dingen zu beschäftigen, dem Arzte, Drogisten und Fabrikanten, werthvolle Auskunft und Rath. Das gediegene Werk empfiehlt sich somit von selbst."

„Der Pharmaceut" 1890 Nr. 21 und 23, rühmt besonders die „kurze präcise Fassung und die grosse Uebersichtlichkeit"; er „wünscht dem Commentar weite Verbreitung, welche die gediegene Bearbeitung zweifellos verdient."

Aus der „Süddeutschen Apotheker-Ztg." 1890, Nr. 50: „Bei aller Kürze finden wir stets das Wesentliche klar und verständlich hervorgehoben."

Aus der „Wiener Drogisten-Ztg." 1890 No. 22: „Die äussere Ausstattung entspricht ganz dem inneren Werthe."

Digitized by Google

Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttinge

Soeben ist vollendet:

Universal-Pharmakopöe.

Eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa und Nordamerika gültigen Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch.

Zwei Bände. gr. 8°. **Preis 44 Mk.**

I. Band, A—J, zweite Auflage XVI u. 971 S.

II. Band, K—Z und Register, IV u. 1264 S.

Als praktisches und zuverlässigstes Nachschlagewerk ist das vorliegende Lexic für Ärzte und Apotheker **in Gegenden mit Fremdenverkehr unentbehrlich.** I dem **ausserordentlich** gesteigerten internationalen Verkehr kann aber ein **jeder** Ar **jeder** Apotheker leicht in die Lage kommen, dass ihm Recepte aus fremden Lände **zur** Beurtheilung oder zur Anfertigung, zur Wiederholung übergeben werden.

Welchen vielleicht höchst misslichen Folgen sind Apotheken wie Ärzte a gesetzt, wenn sie die verordneten Mittel überhaupt nicht kennen oder nicht wiss wie sie in dem betr. Ursprungslande gesetzlich beschaffen sind.

☛ Wer kann z. B. ohne genauen Vergleich der Darstellungsvorschrift und gesetzlichen Eigenschaften wissen, welche Sorte von Aconitin u Digitalin in dem einen, welche in dem anderen Lande zu dispensiren i wer vermuthet z. B., dass Acetum Opii aromaticum in Frankreich in Belgien mehr als $1^1/_2$ mal so stark ist wie in Nordamerika, dass in Belg und Spanien die Salzsäure 3 mal stärker ist als in der Schweiz, dass n in Frankreich eine 1, in dem angrenzenden Spanien eine 10,5%ige Bla säure führt, dass die Phosphorsäure der Franzosen die 5malige Stär von derjenigen der Amerikaner besitzt u. s. w.

Aber auch in dem seltenen Falle, dass ein Arzt oder Apotheker alle e schlägigen Phkk. gleich selbst einsehen könnte, würde dies in jedem Einzelfalle ei sehr zeitraubende Arbeit sein, deren Ergebniss noch oft berechtigte Zweifel erweck könnte, da es ausserordentlich schwierig ist, ein zusammengesetztes Mittel richtig erkennen und zu schätzen, wenn man nicht auch alle seine Componenten und I -redienzien genau kennt. Dazu treten die sprachlichen Schwierigkeiten, da vi kk. nur in der Landessprache erschienen sind und die von einigen erschienen ciellen Übersetzungen in das Lateinische den in der Landessprache zum A ck gebrachten Sinn nicht immer richtig wiedergeben, ihm bisweilen zu widersprechen. Die Folgen eines Missverständnisses können aber hier viel t sein, als dass man wagen dürfte, nach einer nur flüchtigen Informatio der Augenblick sie gestattet, zu urtheilen und zu handeln. Auch die vielen I mer, welche in der grossen Mehrzahl der Phkk. sich als Flüchtigkeits- oder Dru ler von unter Umständen grosser Tragweite vorfanden, sind in der Univ. Ph -elegt.

☛ Wie günstig die Urtheile der Fachpresse des In- und Ausland . weiss wohl jeder Fachmann. Alle Recensenten ohne Ausnahm nnen dankbar das ganz hervorragende Verdienst an, welches ...

Digitized by Google

erlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Die qualitative und quantitative Analyse
von
Pflanzen und Pflanzentheilen
bearbeitet
von
Dr. Georg Dragendorff,
ord. Professor der Pharmacie der Universität Dorpat.

Mit eingedruckten Holzschnitten und einer lithograph. Tafel.
19 Bog. gr. 8. 1882. Preis 6 Mark.

In dem „Archiv der Pharmacie XX. 2. Heft“ sagt C. Jehn:

„Der Verf. hat sich eine der schwierigsten Aufgaben gestellt, die überhaupt an n Chemiker herantreten können, indem er die Bearbeitung eines Werkes unternahm, lches in systemat. Weise die Ermittelung aller wichtigeren Pflanzentheile berück-htigt. Freilich muss man, im Hinblick auf die bekannten anderen analytischen Werke agendorff's, sowie auf die vielen von ihm und seinen Schülern veröffentlichten ein-lägigen Arbeiten, von vornherein zugeben, dass gerade der Verfasser, wie vielleicht um ein zweiter Chemiker, zur Lösung dieser Aufgabe befähigt ist.

Wir sehen denn auch ein Werk vor uns, welches in solcher Vollständigkeit bis zt einzig in seiner Art ist und die so oft nur als Phrase herangezogene „Lücke“ rklich ausfüllt. . . . . .

„Möge das Werk, wie es das verdient, bald in den Besitz zahlreicher Fach-nossen übergegangen sein.“

In gleich anerkennender Weise ist „Dragendorffs Pflanzenanalyse“ in hlreichen andern Fachblättern des In- und Auslandes besprochen worden.

Frühere Werke von **Prof. Dr. Georg Dragendorff**, welche in unseren Verlag ıs dem Verlage von H. Schmitzdorff in St. Petersburg) übergegangen sind:

eiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat. 1872. IV, 314 S. gr. 8. Preis 5 Mark 50 Pf.

ie chemische Werthbestimmung einiger starkwirkender Droguen und der aus ihnen angefertigten Arzneimischungen. 1874. 127 S. gr. 8. Preis 3 Mk.

aterialien zu einer Monographie des Inulins. 1870. 141 S. Lex. 8. Preis 4 Mark 50 Pf.

Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Verlangzettel.
(Auszuschneiden und in offenem Briefumschlag für 3 Pf. Porto zu versenden. Nicht gewünschtes zu durchstreichen.)

Von der Buchhandlung.................................... in..........................

erbitte ich aus **Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag** in **Göttingen**

zur Ansicht — fest:

Hirsch-Schneider, Commentar zum Deutschen Arzneibuch. Lieferung 1 u. ff. nach Erscheinen.
Hirsch, Universal-Pharmakopöe. 2 Bände. 44 Mk.
Jahresbericht üb. d. Pharmakognosie, Pharmacie etc., herausgegeben von H. Beckurts. 23. Jahrgang. 1. Hälfte (6 M.) u. ff.
Dragendorff, gerichtl.-chem. Ermittelung von Giften. 3. Aufl. Geh. 12 Mk., geb. 13 Mk. 50 Pf.
—— **Analyse von Pflanzen** und Pflanzentheilen. 6 Mk.
—— **Beiträge** zur gerichtlichen Chemie. 5 Mk. 50 Pf.
—— **chemische Werthbestimmung** einiger Droguen. 3 Mk.
— **Materialien** z. e. Monographie des Inulins. 4 Mk. 50 Pf.

Verlag von
VANDENHOECK & RUPRECHT
in Göttingen.

Commentar

zum

Arzneibuch für das deutsche Reich

3. Ausgabe.

(Pharmacopœa Germanica, editio III)

mit

vergleichender Berücksichtigung der früheren deutschen u. a. Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch und **Dr. Alfred Schneider**

Apotheker in Berlin. Korps-Stabsapotheker in Dresden.

☞ Dieser kurze Commentar soll in **Lieferungen** schnell erscheinen und zum Januar 1891 vollendet sein. **Preis** vollständig höchstens **10—12 Mark.** Bestellungen (siehe den Bestellzettel) nimmt jede Buchhandlung an. ☜

Hirsch-Schneider's Commentar soll vor allen Dingen **dem praktischen Bedürfniss** des Apothekers und Arztes genügen, indem er nicht allein, wo es irgend erwünscht scheint, eine Erklärung des für das Arzneibuch festgesetzten Wortlautes und eine Anleitung zur Ausführung der darin gegebenen Vorschriften und Untersuchungsmethoden giebt, sondern auch klar und übersichtlich alle Neuerungen und Veränderungen hervorhebt, welche das neue Arzneigesetzbuch für Beschaffung, Eigenschaften, Prüfung und Verwendung der Arzneimittel gegenüber den letzten deutschen (und nöthigenfalls auch ausserdeutschen) Pharmakopöen anordnet.

Dass hierbei auch dem wissenschaftlichen Theil der Aufgabe voll genügt werde, ist das redliche Bestreben der Verfasser. Dagegen liegt es ausser ihrer Absicht, längst bekannten Mitteln weitschweifige, schon hundertmal wiederholte Besprechungen zu widmen, die nur den Umfang und Preis des Buches ohne ersichtlichen Nutzen des Käufers erhöhen würden.

Für die Gediegenheit und Brauchbarkeit des Werkes bürgt schon der rühmlichst bekannte Name des Herrn **Dr. Hirsch,** des Verfassers der Universalpharmakopöe, sowie vieler anderer pharmaceutischer Werke, und Mitverfassers des Beckurts-Hirsch'schen Handbuchs der praktischen Pharmacie, welcher in Herrn **Dr. Schneider** einen ebenbürtigen Mitarbeiter gefunden hat.

Wir erlauben uns, auch hier auf die Thatsache hinzuweisen, dass Herr **Dr. Hirsch** sowohl im Jahre 1879 amtlich mit der Begutachtung der damals in Geltung befindlichen Pharmakopöe betraut und zu Vorschlägen für eine neue Ausgabe aufgefordert wurde, wie ihm auch der erste Entwurf des „Deutschen Arzneibuchs" mit der Bitte um Bemerkungen vom Reichsgesundheitsamte vorgelegt worden ist.

Digitized by Google

rlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

harmakognosie, Pharmacie und Toxikologie.

Herausgegeben von

Prof. Dr. Heinrich Beckurts.

Neue Folge. 23. Jahrg. Bericht über das Jahr 1888.

Preis 15 Mk.

Wie bekannt hat „Beckurts Jahresbericht“ durch die letzten Jahre eine lberschwänglich zu nennende Anerkennung seines praktischen und wissenschaft-n Werthes in der grossen Mehrzahl in- und ausländischer Blätter gefunden; zahl-e Blätter des Auslandes (sogar die Pariser „Revue de médecine“) haben es wieder-anerkannt, dass sie kein Werk besitzen, welches auch nur annäherungsweise dem schen Jahresbericht zu vergleichen sei.

Jede Buchhandlung liefert den Jahresbericht auf Wunsch zur Einsicht. Zu ;en neuer Abonnenten haben wir die **ersten 20 Jahrgänge,** 1866—1885, von 195 Mk.

auf 90 Mark

eise ermässigt.

Ende 1888 ist erschienen:

gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften

Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten, Körpertheilen etc.

von

Dr. Georg Dragendorff.

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

☞ **Dritte völlig umgearbeitete Auflage.** ☜

Preis 12 Mk., geb. in Halbfranzband 13 Mk. 50 Pf. XVI, 568 S. gr. 8.

Der Preis dieser 3. Auflage des Werkes ist im Interesse grösster Verbreitung der erheblichen Vermehrung unverändert geblieben.

Im **„Archiv für Pharmacie“** 1889, Nr. 1 lautet der Schluss einer sehr anerkennen-3esprechung: „Möge das vorzügliche Werk, besonders auch in pharmaceutischen en, denen Prof. Dragendorff als Fachgenosse und Lehrer der Pharmacie nahesteht, erbreitung finden, welche es seinem Werthe entsprechend fordern darf“.

(C. Jehn.)

In der **Deutschen Litteraturzeitung** 1889, 4 schreibt Prof. Harnack: „Es ist das tat einer Lebensarbeit, welches in dem Werke D.'s vor uns liegt, der deutschen itteratur und der baltischen Universität Dorpat zur hohen Ehre gereichend.“

Aus **Schmidt's Jahrbüchern der Medicin,** 1889, Heft 1: „Für gerichtlich-chemische suchungen bietet das Buch eine Fundgrube der wichtigsten Anleitungen und sei besonders für diese Zwecke hiermit empfohlen“. (R. Wehmer.)

☞ Ähnlich lauten die Urtheile aller pharmaceutischen und medicinischen ›lätter.

Digitized by Google

Druck von Hesse & Becker in Leipzig

Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmakognosie, Pharmacie

und

Toxikologie

herausgegeben

von

Dr. Heinrich Beckurts,
Professor an der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

24. Jahrgang. 1889.

(Der ganzen Reihe 49. Jahrgang.)

Göttingen,

Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.

1891.

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE LIBRARY
FROM THE LIBRARY OF
GODFREY M. HYAMS
NOVEMBER 9, 1928

TRANSFERRED TO
HARVARD MEDICAL LIBRARY

DEPOSITED FROM:
HARVARD UNIVERSITY
SCHOOLS OF MEDICINE AND PUBLIC HEALTH
LIBRARY

HARVARD UNIVERSITY
CHEMICAL LABORATORY
FEB 1930

DISCARDED

HARVARD UNIVERSITY
CHEMICAL LIBRARY

Digitized by Google

Vorwort.

Bei Bearbeitung des vorliegenden Jahresberichts wurde ich wiederum durch Herrn Corpsstabsapotheker Weichelt in Coblenz in dankenswerther Weise unterstützt.

Berichte über die in schwedischer, dänischer und norwegischer Sprache erschienenen Arbeiten verdanke ich Herrn Apotheker Dr. Hugo Lojander in Helsingfors, Referate aus der polnischen Literatur Herrn Professor N. Menthien in Warschau.

Für den Gebrauch sei bemerkt, dass im Texte durch Anführung der betreffenden Nummer auf das Verzeichniss der periodischen Literatur (Seite 597—600) hingewiesen ist. In den Fällen, wo mehrere Literaturangaben gemacht sind, ist fast immer diejenige Zeitschrift zuerst angegeben, in welcher die Arbeit zuerst erschien, während die dann folgenden mehr oder weniger ausführliche Referate über dieselbe brachten.

Braunschweig, im October 1891.

H. Beckurts.

Zur gefälligen Beachtung!

Vom Bericht über das Jahr 1890 beginnend wird dieser seit nunmehr 9 Jahren von Herrn Prof. Dr. Beckurts herausgegebene Jahresbericht unter dem Titel: „Jahresbericht der Pharmacie, herausgegeben vom Deutschen Apothekerverein“ erscheinen. Redaction und Verlag des Werkes bleiben unverändert. Es wird fernerhin berichtet werden über die Fortschritte der Pharmakognosie, pharmazeutischen Chemie, praktischen Pharmacie, gerichtlichen Chemie, der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel und der für Apotheker wichtigen Theile der Medicinischen Chemie.

Göttingen, im October 1891.

Vandenhoeck & Ruprecht.

Digitized by Google

Inhaltsübersicht.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Pharmakognosie.

a. Allgemeines.

Pharmakognostische Berichte aus dem Auslande finden sich in **134**, 1889. No. 7, 15, 16, 22, 34, 42, 51, 59, 68, 78, 79, 88, 89, 97, 103.

Osterferien im Süden; Reisebericht von F. A. Flückiger. (**19**, 1889. p. 1013 u. 1057.)

Ein *pharmaceutisch-kommercieller Streifzug durch Cochin und Travancore (Malabarküste, Ostindien)* von David Hooper. (**51**, 1889. p. 2; **36**, 1889. p. 218.)

Einen Abriss über seine *Reise nach Indien bes. Ceylon und Java* gab A. Tschirch. (**36**, 1889. p 591; **133**, 1889. p. 684; **134**, 1889. p. 583.)

Ueber die *Verbreitung chemischer Verbindungen in der Pflanzenwelt.* In einer sehr interessanten Abhandlung giebt Ed. Schaer einen sehr übersichtlichen Abriss des Vorkommens der 1. allgemein verbreiteten und 2. speciellen Pflanzenstoffe in den verschiedenen Pflanzenfamilien. Der Stoff ist nach chemischen Körperklassen (Alkaloïde, Glykoside, ätherische Oele, Phenole, Farbstoffe u. s. w.) angeordnet. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Original-Abhandlung verwiesen werden. (**116**, 1889. No. 23—26.)

Zur *Kenntniss der Drogen* betitelt sich eine Abhandlung von Jos. Moeller, in welcher ein sehr lesenswerther Abriss gegeben wird über Zeitpunkt des Sammelns der Drogen, Einfluss des Standortes und der Kultur auf deren Wirksamkeit, Behandlung der Rohdrogen (Mundiren), Aufbewahrung, Veränderungen beim Liegen, Steigerung des Werthes der Drogen durch besondere Behandlung der lebenden Pflanzen (Chinarinden). (**101**, 1889. 147.)

Th. Christy's *New Commercial Plant's and Drugs (No. 11)* bringt Mittheilungen über Vernonia Nigritiana, Alisma Plantago, Boerhavia diffusa, Anchieta salutaris, Schinus Molle, Capparis coriacea (Simulo), Hedwigia balsamifera, Fabiana imbricata, Eugenia Jambolina, Piper methysticum, Lycopodium, Rad. Manaca, Cassia alata, Calotropis gigantea, Lantana brasiliensis, Piscidia Erythrina, Salix nigra, Siegesbockia orientalis, Ulex europaeus, Hayagift, Eucalyptushonig, Euphorbia pilulifera und Strophanthus. Die in dem Bericht enthaltenen Mittheilungen über einige dieser

Digitized by Google

neueren Drogen sind im speciellen Theil der Pharmakognosie berücksichtigt worden. (**134**, 1889. p. 55 u. 63; **99**, 1889. p. 757; **92**, 1889. p. 53; **36**, 1889. p. 295.)

Ueber eine Anzahl von *Drogen der Bazare von Cairo* berichtet Martindale, so u. A. über egyptisches Opium (siehe Papaveraceen); über eine Seifenwurzel, welche wahrscheinlich von einer Papilianacee stammt; über Capparis Sodada, Liquidambar orientale, Acacia arabica, Lawsonia (Henna), Zygophyllum coccineum, Labizzia Lebek. Einzelne dieser Drogen sind im speciellen Theile der Pharmakognosie erwähnt. (**91**, 1889. p. 743; **134**, 1889. p. 189 u. 263.)

Les drogues nouvelles d'origine végétale introduits depuis 10 ans en thérapeutique. Par M. Planchon. (**51**, 1889. p. 357; **92**, 1889. p. 661.)

Der *vegetabilische Arzneischatz der Vereinigten Staaten;* Abhandlung von J. Holfert. Verf. theilt zunächst aus „Conspectus of Organic Materia medica von L. E. Sayre" eine nach den fünf Erdtheilen gruppirte Uebersicht über die Provenienz der in den Vereinigten Staaten officinellen Drogen im Auszuge mit; man ersieht daraus, dass der officinelle vegetabilische Arzneischatz der Vereinigten Staaten im Wesentlichen von dem unseren kaum erheblich abweicht und von den dort einheimischen Drogen nur wenige enthält, die jedoch auch bei uns allbekannt und zum grösseren Theil auch officinell sind. — Weiterhin bespricht Verf. das von Parke, Davis & Co. in Detroit herausgegebene ausführliche Verzeichniss der gegenwärtig in Amerika geläufigen Drogen (an 500) mit Angabe der daraus hergestellten Präparate; der Schluss der Abhandlung bringt einige Notizen über Wesen und Darstellung der Fluidextrakte, der Normal-Liquids und der Concentrationen. (**36**, 1889. p. 399.)

Ueber die *primäre Anlage der Wurzeln und ihr Wachstum,* mit Beispielen officineller Pflanzen von J. Holfert. Verf. weist darauf hin, dass noch selten bei der Beschreibung officineller Wurzeln die Anordnung der primären Elemente genügende Beachtung gefunden hat. Dennoch besitzen viele Wurzeln, wie sie im Handel vorkommen, auch die feinsten Verzweigungen von Haupt- und Nebenwurzeln, deren Beschreibung deshalb ohne Frage zur Wiedergabe einer umfassenden Charakteristik der Handelswaare gehört. Im ersten Theile der Arbeit wird ein Bild von der Entwickelung der Wurzel (Haupt- und Nebenwurzel) im Allgemeinen gegeben; im zweiten (speciellen) Theile werden die officinellen Wurzeln in verschiedenen Stadien der Entwicklung einzeln beschrieben; die nach der Pharm. Germ. officinellen Wurzeln sind entsprechend im speziellen Abschnitt der Pharmakognosie berücksichtigt. (**19**, XXVII. p. 481—509.)

Eine für die *Feststellung der Identität von Blättern unter dem Mikroskop* werthvolle Arbeit hat L. Petit geliefert. Derselbe untersuchte die Blattstiele von 500 dikotyledonischen Pflanzenarten, welche 48 Familien und 300 Gattungen angehören, mikroskopisch und fand,

Digitized by Google

dass die Blattstiele in 2 Hauptabtheilungen zerfallen. In der ersten, wohin die Umbelliferen, Araliaceen, Malvaceen, Sterculiaceen und Kompositen gehören, schliesst der Endabschnitt der Blattstiele sekretorische Kanäle ein. Bei den Umbelliferen und Araliaceen liegt der Kanal hinter jedem peripheren Bündel, bei den anderen Familien ist die Anordnung unregelmässig. Bei der zweiten Abtheilung fehlen diese sekretorischen Kanäle. Dahin gehören die Apocynaceen, Asclepiadaceen, Convolvulaceen, Solanaceen, Myrtaceen und Cucurbitaceen, mit bicollateralen Bündeln, und verschiedene Rosaceen, Malvaceen, Geraniaceen, Oxalideen, Cupuliferen, Amaranthaceen, Chenopodiaceen und Leguminosen, ohne collaterale Bündel. Bei Sorphulariaceen, Oleaceen und Boragineen waltet das untere Bündel vor und existirt kein Sklerenchym. Papaveraceen haben sekretorisches Gewebe, aber keine Sklerenchymfasern, dagegen die Cruciferen dicke Fasern, aber kein sekretorisches Gewebe. Bei den Ranunculaceen hat der Querschnitt der fibrovaskulären Bündel die Form einer Ellipse. (Aus Journ. Roy, Microsc. Soc. 1889. p. 409 durch **91**, 1889. (3) p. 65; **134**, 1889. No. 68. p. 511.)

Ueber *pulpöse Früchte* lieferte J. Bretland einen in morphologischer und physiologischer Hinsicht nicht unwichtigen Artikel, der insbesondere detaillirte Beschreibungen der Beeren von Sambucus, Dulcamara, Rubus und Taxus giebt. Man nennt in der Regel Beeren solche fleischigen Früchte, bei denen die Pulpa vom Pericarp sich ableitet, bei Daphne Mezereum bildet sich das sukkulente Gewebe aber nicht bloss vom Pericarp, sondern auch von den äusseren Samenhüllen. Bei Citrus kommt es von Haaren, welche in die Eierstockshöhlen hineinwachsen und von Flüssigkeit ausgedehnt werden. Bei Vitis und Dulcamara wird die Pulpa theils von der Placenta, theils vom Pericarp gebildet. Bei der letzteren entwickeln sich die Zellen der Placenta nach Befruchtung des Ovariums zwischen den Samen, so dass es den Anschein hat, als ob diese hineingesenkt seien, und setzen ihr Wachstum fort, bis sie mit einer analogen, vom Pericarp ausgehenden Entwicklung zusammentreffen. Die äusserste Zellschicht der Eichen unterliegt ebenfalls einer Verminderung, indem Innen- und Seitenwand verholzen und die Aussenwand schleimig wird und eine pulpöse Masse bildet in ähnlicher Weise, wie dies beim Leinsamen der Fall ist. Die rothe Farbe der Dulcamarabeeren beruht auf dem Auftreten einer grossen Anzahl von Chromoplastiden, die von den Chlorophyllkörnchen abstammen; ihre Bildung fällt in der Beere zeitlich mit der Verwandlung des Stärkemehls in Zucker zusammen. (Aus Annals of Bot. 1889. p. 393 durch **91**, (3) p. 345; **134**, 1889. p. 735.)

Der Bericht über den botanischen Garten in den Nilghiris für das Jahr 1887/88 giebt Nachricht über das erfreuliche Fortschreiten gewisser Anpflanzungen. So ist namentlich die Zahl der Ipecacuanhapflanzen auf nahezu 4000 gestiegen, indem von den 500 ausgepflanzten nur 3 zu Grunde gingen. Man hat aber

Digitized by Google

auch den Anbau der „Ipecacuanha von Goa", Naregamia alata, begonnen, deren Wurzel in milden Fällen von Dysenterie die Cephaëlis ersetzt. In dem medicinischen Garten von Dodabetta sind 5000—6000 Jalapeknollen eingesetzt, die für Winter 1889 oder 1890 Ernte in Aussicht stellen. (**91**, 1888. No. 964; **134**, 1889. p. 52; **19**, 1889. p. 186.)

Ueber den *Anbau von Arzneipflanzen in Cambridgeshire* berichtet Holmes. Die Cultur findet zu Foxton seit etwa 30 Jahren statt und betrifft Aconitum, Hyoscyamus, Belladonna und Digitalis. (**91**, (3) 122; **134**, 1889. p. 597.)

Sehr interessante Angaben über die *Cultur von Nutz- und Arzneipflanzen auf Ceylon* bringt Trimen's Bericht über den botanischen Garten der Insel für das Jahr 1888. (**134**, 1889. p. 324.)

Folgende *neue westafrikanische Drogen* mögen hier Platz finden: Rhimor ist eine ungeheuer bittere Wurzel mit hellrothem porösen Holze und dunkelbrauner Rinde, die als Infusum den Urin klären soll und überhaupt die Verdauungsorgane gesunden lässt. — Ayra, deren Wurzel als Blutreinigungsmittel gegen Hautkrankheiten dient, ist fast geschmacklos, das weisse mehlige Holz ist von einer dunkelgrauen, dünnen, längsgestreiften Rinde bedeckt. — Gbeyrihigbe ist eine schwach aromatische dicke, starke Wurzel mit gelbem Holz und dunkelbrauner Rinde, die nicht nur als Antidysentericum hoch geschätzt wird, sondern deren Wurzelrinde mit Paradieskörnern zu einer Paste verarbeitet, lokale Anwendung bei Rheumatismus findet. — Zaelam ist eine leichte, langfaserige, gespaltene Wurzel, die mit den Blättern der Pflanze als Purgativum dient. — Dedee wird eine Wurzel mit hellgelbem Holz und röthlicher Rinde genannt, die aus einer Hauptwurzel mit zahlreichen verzweigten und gekrümmten Nebenwurzeln besteht. Die Droge dient als Diureticum und soll ein gutes Mittel gegen Gallenfieber sein. — Toraytoray, ebenfalls eine Wurzel mit röthlichem Holz und dünner dunkelgrauer, ziemlich glatter Rinde, auch gegen Dysenterie abgekocht. — Agbana, eine etwas flachgedrückte kantige Wurzel mit weissem festen Holz und schwarzer Rinde, soll Geschwülste verkleinern und für Gallenfieber von Vortheil sein. — Catapac ist ein Trippermittel und wird auch zum Vorbeugen gegen Syphilis genommen. Der Geschmack ist sehr bitter. Die Wurzel hat ein hellbraunes zähes Holz, das strahlig zerklüftet ist und aus mehreren koncentrisch geschlossenen Schichten besteht. Die ganze Wurzel erscheint wie längsgeflügelt durch den unregelmässigen Bau und ist eine der Paseirawurzeln. — Ahay ist eine hellgelbe poröse spindelförmige Wurzel, die gegen Nierenleiden, Dysenterie u. s. w. Anwendung findet, wobei die Wurzelrinde mit Kalk zusammen gekocht wird. — Gbaclalac ist eine nicht sehr dicke rothbraune, mit hellgrauen Flechten besetzte Stammrinde von bitterem Geschmack, die als Anthelminticum gebraucht wird. (**134**, 1889. p. 728.)

Eine interessante Mittheilung über *neue und wenig gekannte*

Digitized by Google

vegetabilische fette Oele bringt Jackson. Es sind dies: Myristica Angolensis. Heimath Angola. Same 2 cm lang, 1,5 cm breit, geruch- und geschmacklos; 75 % Oel. — Myristica Surinamensis. Heimath Pará, dort Cuago genannt, in England „afrikanische Nüsse", Samen klein und rund, geruch- und geschmacklos; 72 % festes Fett. — Myristica Guatemalensis. Heimath Guatemala; Samen eiförmig, 25 mm lang, 12 mm dick; enthalten festes Fett. — Telfaïria occidentalis, eine Cucurbitacee Westafrikas, dort angebaut. Samen scheibenförmig, bis 25 mm im Durchmesser, 12 mm dick; enthalten süsses mildes Oel in grosser Menge; werden von den Eingeborenen gekocht und als Nahrungsmittel genossen. — Polygala rarifolia. Heimath Sierra Leone und Angola; die kleinen braunen glänzenden Samen, Maluku genannt, enthalten reichlich fettes Oel. — Hyptis spicigera, eine krautige Labiate der Westküste Afrikas, deren kleine schwarze Samen eine reichliche Menge fettes Oel enthalten. — Lophira alata, eine Dipterocarpee Westafrikas; in ihrer Heimath Meni oder Laintlaintain genannt. Die Samen werden von den Eingeborenen zur Oelgewinnung benutzt. — Pentaclethra macrophylla, eine Leguminose Westafrikas, ist ein hoher Baum und wird Owala oder Opachala genannt; Samen eiförmig, 50 mm lang, 25 mm breit, braunglänzend, geben reichlich Oel. — Lallemantia Iberica, eine in Syrien und Nordpersien cultivirte Labiate. Die kleinen Samen enthalten ein klares, süsses Oel von angenehmem Geschmack. — Einige zur Oelgewinnung geeignete Drogen, deren Abstammung jedoch noch unbekannt, sind die Samen der Mabo-Nüsse. Sie kommen von Gaboon, sind sehr reich an fettem Oel und verkehrt eiförmig 6 cm lang, im Durchmesser 3 cm messend, unregelmässig gefurcht und zweizellig, die Samen sind sehr hart und reich an Oel. — M'Pogonüsse. Eine dreizellige Frucht von 5 und mehr Centimeter Länge und 4 cm Durchmesser, die aus Gaboon kam. — Frisch ist dieselbe mit einer fleischigen Aussenhülle umgeben und enthält Samen, die 80 % eines äusserst dünnflüssigen Oels enthalten. — Nikonüsse kommen von Liberia theilweise als Früchte, theilweise als eiförmige, chokoladebraune Samen, die sehr reich an Oel sind. — Auch die Samen von Soja hispida enthalten 17 % fettes Oel. (Aus Chemist and Druggist durch **134**, 1889. p. 102; **36**, 1889. p. 166; **124**, 1889. p. 107.)

In einer zweiten Abhandlung führt Jackson noch folgende zur Oel- und Fettgewinnung geeignete Pflanzen auf: Moringa pterygosperma (s. Jahresber. 1887. p. 56). — Pycnocoma macrophylla, ein in Westafrika vorkommender Baum (Euphorbiaceae); die Frucht enthält mehrere kleine Samen ungefähr von der Grösse der Ricinusbohnen, sie enthalten ein süsses, mildes Oel, das von den Eingeborenen zum Kochen benutzt wird. — Aesculus Hippocastanum. Das grüne fette Oel der wilden Kastanien wird in Frankreich in beträchtlichen Mengen gewonnen. Die Samen werden mit Schwefelsäure zum Zerstören der Stärke

gekocht, wobei sich das Oel auf der Oberfläche sammelt und abgeschöpft wird, es hat dann ein eigenthümliches Aroma und brenzlichen Geruch. Es hält sich sehr lange ohne ranzig zu werden. — Camelina sativa. In Südeuropa soll man in einem Jahre Leindotter zweimal ernten. Ein Acker Landes soll 30 Scheffel Samen liefern, die 540 Pfund Oel ausgeben. — Calophyllum Calaba. Ein zu den Guttiferen gehöriger Baum, der in Brasilien und auf Westindien wächst und bis 60 Fuss hoch wird. Die Früchte haben die Grösse kleiner Wallnüsse und enthalten einen Samen, der ein dickes, grünes Oel liefert, das zu Brennzwecken verwendet wird. — Calophyllum inophyllum (s. Jahresber. 1888. p. 41 u. dies. Jahresber. unter Clusiaceen). — Carapa guineensis, ein in Britisch Guiana einheimischer Baum, welcher sich auch in vielen Theilen des tropischen Amerikas und auf Westindien findet. Die Pflanze producirt Samen wie grosse Kastanien, welche auf der einen Seite rund, auf der andern von beiden Seiten zusammengedrückt sind und sich in eiförmigen, 10 bis 15 cm langen und 10 cm breiten Früchten befinden. Sie liefern 70 % Oel, welches, wenn ausgepresst, sehr bitter ist und sich ausgezeichnet eignet, Holz vor dem Insektenfrass zu bewahren. Auch zur Conservirung von Eisen und Stahl gegen Rost soll es unschätzbar sein. Es enthält viel Stearin und soll eine zeitlang sehr viel zur Seifen- und Kerzenfabrikation Verwendung gefunden haben und auch heute noch dazu in Frankreich gebraucht werden. — Buchanania latifolia. Dieser Baum gehört zu den Anacardiaceen und kommt in Indien und Burma vor. Die Samenkerne enthalten 50 % hellstrohgelbes süsses Oel, das „Chironii“ genannt wird. — Carya-species. Viele Arten sind in Amerika wegen ihres Holzes sowohl als auch ihrer essbaren Nüsse und Samen geschätzt, so C. alba, die das beste Holz giebt, C. tomentosa, porcina und andere. Carya olivaeformis liefert die schmackhafteste Nuss, die sich in England manchmal in Obstläden findet und „Peccanüsse“ genannt werden. Alle diese Samen sind sehr ölreich und soll das Oel einen sehr niedrigen Gefrierpunkt haben. Es eignet sich besonders zum Schmieren feiner Apparate und würde, ordentlich gereinigt, auch als Speiseöl Verwendung finden können. — Schleichera trifuga siehe Sapindaceae. — Pongomia glabra siehe Papilionaceae. — Benincasa cerifera. Eine in Indien cultivirte Cucurbitacee, deren Samen wie bei den meisten dieser Familie ein mildes, hellgelbes Oel liefern, das noch sehr wenig gekannt ist. Die Frucht ist geniessbar. — Aleuritis cordata. Der Baum ist unter dem Namen „Chinesischer Lackbaum“ bekannt und das Oel dieser Euphorbiacee wird „Tungöl“ genannt. — Celastrus paniculatus. Ein klimmender, zu den Celastrineen gehöriger Strauch, der sich in Ostbengalen, Behar, Südindien und Burma vorfindet. Die Samen liefern ein scharlachfarbenes Oel, das medicinische Anwendung findet. Die Samen, einer Art Destillation unterworfen, geben ein schwarzes brenzliches Oel, das ein gutes Stimulans sein soll. (**134**, 1889. p. 256.)

Digitized by Google

Komprimierte Vegetabilien, z. B. Fol. Juglandis, — Melissae, Fol. Menthae pip., Flor. Chamomillae, Carrageen, Lichen Islandic., sind von A. Weber in sehr zweckmässiger Form, nämlich in rechtwinkligen, 5 g schweren Pressstücken, in Stanniol gewickelt, in den Handel gebracht worden. (**134**, 1889. p. 637 u. 761; **36**, 1889. p. 656.)

In der Amerikanischen Rundschau wird mitgetheilt, dass diese Art Packung in Nordamerika längst bekannt sei. (**101**, 1889. p. 297.)

Pasqualini giebt den *Gehalt verschiedener Oelsamen des Handels* an Oel wie folgt an: 1. Samen von Venedig stammend: Raps 20,5 %; Leinsamen (von Catania) 23,2 %; weisser indischer Mohnsamen 30,2 %; indischer Sesam 44,6 %; schwarzer indischer Mohnsamen 29,1 %; Sonnenblumensamen 13,3 %. — 2. Samen von Mailand. Erdnüsse 34,1 %; weisser Mohnsamen 30,8 %; Leinsamen (von Cremona) 24,3 %; Raps 22,6 %; Sonnenblumensamen 15,8 %; Baumwollensamen 22,2 %; Camelina (Leindotter) 41,5 %; Camelia japonica 34,14 %. — 3. Samen von Sampierdarena: Erdnüsse (ungeschält) 33,6 %; Erdnüsse (geschält) 45 %; weisser Sesam 45,7 %; Leinsamen 21 %; Raps 24,6 %; Mohnsamen 32,4 %. — 4. Samen von London: Leinsamen 23,4 %. (**11**, 1888. No. 6; **19**, 1889. p. 423.)

Ueber die *chemische Untersuchung einiger Gummiarten und Harze* von R. Williams s. Jahresber. 1888. p. 9; die ausführliche Abhandlung ist auch veröffentlicht in **36**, 1889. p. 149.

Ostafrikanische Nutzpflanzen und Colonialprodukte, durchwegs mit den in Sansibar gebräuchlichen Namen bezeichnet, besprach Sadebeck in der Gesellschaft für Botanik zu Hamburg. Die Mittheilungen betrafen u. A. die sog. feinflechtige sowie die grob- oder breitflechtige Orseille, Nelken, Copra, Cocosfasern, Erdnüsse, die sehr kleinen schotenartigen Früchte von Capsicum minimum, Sesamsamen (hellere und dunklere), die Gewinnung von Kautschuck, Olibanum u. A. mehr. (**36**, 1889. p. 677; **124**, 1889. p. 519.)

Anbau von Arzneipflanzen, Abhandlung von K. Labler. Verf. beschreibt eingehend den Anbau von Althaea rosea, Althaea officinalis, Anthemis nobilis, Crocus sativus, Capsicum annuum, Digitalis purpurea, Erythraea Centaurium, Hyoscyamus niger, Lavandula vera und L. Spica, Lobelia inflata, Matricaria Chamomilla, Melissa officinalis, Mentha crispa, Mentha piperita, Origanum Majorana, Plectranthus fructicosus, Prunus laurocerosus, Pyrethrum carneum und P. roseum, Rheum, Ricinus communis, Rosa, Rubus idaeus, Salvia officinalis, Sinapis nigra, Verbascum. (**124**, 1889. No. 13—15; **133**, 1889. No. 27—29.)

Chlorophyll. Beiträge zur *Chemie des Chlorophylls* lieferte E. Schunck. Derselbe erhielt durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf Chlorophyll einen Stoff, welchen er Phyllotaonin nennt und der in Salzsäure mit hellblaugrüner Farbe löslich ist. Das Phyllotaonin unterscheidet sich von Phyllocyanin durch seine Lösung in Eisessig, die schön violett gefärbt ist und ein anderes

Spektrum liefert als die ätherische Lösung, während die Lösungen von Phyllocyanin in Eisessig und Aether beide dunkelgrün gefärbt sind und dasselbe Spektrum liefern. (**91**, [3] No. 962. p. 426; **19**, XXVII. p. 141.)

Von der Ueberzeugung ausgehend, dass das Chlorophyll ein Gemenge zweier Farbstoffe enthalte, welche in Verbindung mit Fett oder anderen ähnlichen Substanzen sich befänden, machte sich Hansen an die *Darstellung der Chlorophyllfarbstoffe*, wobei es sich demnach zunächst um eine Trennung von den in grosser Menge damit verbundenen Fettsäure-Estern und in zweiter Linie um die Trennung der beiden Farbstoffe von einander handelte. Die Trennung der Fettsäure-Ester kann nur durch Verseifung bewirkt werden; diejenige des gelben Farbstoffes von dem grünen geschieht mittelst Aethers. Der grüne Chlorophyllfarbstoff wurde nach dem vom Verf. ausführlich beschriebenen Verfahren als glänzend schwarzgrüner, fester, spröder Körper erhalten; derselbe ist unlöslich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in reinem Aether, leicht löslich in Alkohol und enthält Stickstoff und Eisen. Er besitzt den Charakter einer Säure, löst sich in Alkalien, aber auch in Säuren, in Salzsäure mit blaugrüner, in Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe. Letzteres Verhalten besonders ist geeignet, die allgemein verbreitete Annahme zu widerlegen, dass der Chlorophyllfarbstoff eine Substanz von ganz abnormer Zersetzbarkeit sei. Er unterscheidet sich von dem alkoholischen Blätterauszug durch seine grössere Beständigkeit gegen Sonnenlicht. — Der reine, gelbe Farbstoff krystallisirt in orangerothen Krystallaggregaten, welche aus feinen Nadeln, zuweilen aus tafelförmigen rhombischen Krystallen bestehen. Er ist stickstofffrei. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löst er sich mit dunkelgelber, in Schwefelkohlenstoff mit ziegelrother Farbe. Er besitzt eine ausserordentlich stark färbende Kraft. Unter dem Einflusse des Lichtes geht er in eine farblose Substanz über, welche die Cholesterinreaction zeigt. Mit Schwefelsäure giebt er eine schwarzblaue Reaction, wie sie auch die Farbstoffe der Blüthen nnd Früchte, sowie thierische Farbstoffe zeigen. Auf Grund der spectroskopischen Untersuchung glaubt Hansen den gelben Farbstoff des Chlorophylls mit dem der gelben Blüthen etc., sowie dem Farbstoff etiolirter Blätter für identisch halten zu müssen; auch das Carotin, der Farbstoff der Mohrrübenwurzeln, ist wahrscheinlich mit dem gelben Chlorophyllfarbstoffe identisch. Hansen hat diesen bisher noch nicht rein erhaltenen Farbstoff durch Verseifung in prachtvoll rothen Krystallaggregaten erhalten. (**36**, 1889. p. 540; **134**, 1889. p. 593; **99**, 1889. p. 813.)

Die bereits vor mehreren Jahren von A. Tschirch ausgearbeitete und veröffentlichte *spektralanalytische Methode zur quantitativen Bestimmung des Chlorophylls in den Blättern* empfiehlt derselbe neuerdings auch zur Feststellung des Chlorophyllgehalts in Auszügen (Tinkturen, Oelen, Extrakten). Ueber die Methode ist bereits im Jahresber. 1887. p. 14 berichtet. Tschirch fand

Digitized by Google

beispielsweise mit Hülfe dieser Methode in einem Extractum Filicis des Handels etwa die 8fache Menge des Chlorophylls, welche naturgemäss in dem Extract hätte vorhanden sein dürfen. (**36**, 1889. p. 611; **134**, 1889. p. 599.)

Ueber ein *bei Reduktion organischer Pflanzensäuren mittels Chlorophyll entstehendes Kohlehydrat* siehe Kohlehydrate (Organ. Verbdgn.).

b. Arzneischatz des Pflanzenreichs.

Acanthaceae.

Ruellia. Die javanische Droge Tin-tsing-tjei stammt vermuthlich von einer Ruellia. Die rothbraunen, etwa 1 mm grossen flachen endospermfreien Samen sind mit Schleimhaaren von anotomisch interessantem Bau besetzt. Angaben über die Verwendung der Droge sind nicht gemacht. (**38**, 1889. p. 433; **36**, 1889. p. 373.)

Algae.

Chondrus crispus. Ueber das *Vorkommen von Jod in Ch. crispus* und *Fucus vesiculosus* berichtet L. von Jtallie. Derselbe fand, auf die vollkommen trockene Substanz berechnet, in Fucus vesiculosus 0,0113 % Jod; eine Bromreaction wurde nicht erhalten. Auf die quantitative Bestimmung des Jods in Chondrus crispus musste wegen der sehr geringen Jodmenge verzichtet werden; auch bei dieser Pflanze gelang es nicht, (bei Verwendung von 40 g) die Anwesenheit des Broms darzuthun. (**19**, XXVII. p. 1132.)

Amaryllidaceae.

Narcissus pseudonarcissus. Ueber die *emetische Wirkung der Pflanze* berichten Bastocki und Huchard. (Therap. Gaz. 1889. p. 414; **133**, 1889. p. 633; **19**, 1889. p. 809.)

Amygdalaceae.

Prunus laurocerasus. In Gardener's Chronicle wird berichtet über verschiedene Varietäten des Kirschlorbeers, welche sich in der Form ihrer Blätter sehr bedeutend unterscheiden. Prunus laurocerasus var. Caucasica hat lanzettliche Blätter von dunkelgrüner Farbe und einen pyramidenartigen Bau, liebt schattige Oerter. Varietas Colchica hat dünnere Blätter von blassgrüner Farbe, mit dem grössten Durchmesser in der Mitte des Blattes. Perinelle machte schon früher darauf aufmerksam, dass die var. Caucasica, welche bedeutend mehr flüchtiges Oel enthält und kälteren Klimaten gegenüber widerstandsfähiger ist als andere Arten, sich besonders für medicinische Zwecke eignen würde. (**91**, [3] 1889. p. 993; **134**, 1889. p. 447; **36**, 1889. p. 513; **19**, XXVII. p. 862.)

Digitized by Google

Prunus serotina (Cerasus serotina). Die Rinde, „Wild cherry Bark", welche wie die verwandte virginische Kirsche (Cerasus Virginiana) in Amerika und England noch viel als Sedativum gebraucht wird und ihre Wirkung offenbar dem Gehalt an Blausäure verdankt, hat L. W. Hawkins untersucht. Die Schwankungen im *Blausäuregehalt* lagen bei verschiedenen Drogenmustern der im Handel vorkommenden Rinde, d. h. eines Gemenges der Rinden der beiden genannten Cerasusarten, zwischen 0,079—0,160 %. Die beste Einsammlungszeit ist der Oktober, da Perot gezeigt hat, dass der Gehalt an dem die Cyanwasserstoffsäure als Spaltungsproduct gebenden Glykoside im Herbst am grössten ist. Frische Rinde giebt im April 0,05, im Juni 0,1 und im Oktober 0,14 %Blausäure (durch Titriren mit Silbernitrat bestimmt). Zu diesen Angaben stimmt übrigens die Thatsache, dass im Herbst auch die grösste Menge Bittermandelöl in der Rinde ist, wie sich durch das weit kräftigere Aroma zu erkennen giebt. In Amerika wird die Rinde, deren Geruch sich übrigens kaum 6 Monate hält, viel im Frühling gesammelt, weil sie sich in dieser Jahreszeit leichter abschälen lässt. Die Hauptverwendung finden die Präparate der Rinde in den Vereinigten Staaten zum Aromatisiren von Liqueuren, Süssigkeiten u. dergl. (**91**, 1889. p. 355; **134**, 1889. p. 576 u. 783; **92**, 1889. p. 728.)

Anacardiaceae.

Picramnia antidesma. Mittheilungen über diese Pflanze (Cascara amarga), ihre Bestandtheile und Anwendung finden sich **14**, 1889. p. 666; **133**, 1889. p. 411 (vergl. auch Jahresber. 1883/4. p. 299 u. 300).

Apocynaceae.

Ueber *Arzneipflanzen aus der Familie der Apocynaceae* findet sich in Les nouveaux remèdes Avr. 24, p. 509 ein längerer Artikel von Bardet, welcher insofern ein besonderes Interesse bietet, als derselbe die Thatsache über die Benutzung der einzelnen Apocynaceen in ihren Heimathländern zusammenstellt. Die Mittheilungen betreffen u. A. Vinca major, Alstonia scholaris, Thevetia neriifolia, Apocynum juventos, Holarrhena antidysenterica und Wrightia antidysenterica. (d. **134**, 1889. p. 387.)

Als eine für die *Cultur tropischer Apocynaceen sehr geeignete Station* bezeichnet Bardet die Insel *Réunion.* (d. **134**, 1889. p. 387.)

Die *Giftigkeit der Apocynaceen* tritt, je weiter die pharmakologischen Untersuchungen der Repräsentanten dieser Familie fortschreiten, mehr und mehr zu Tage. Die Familie weist wohl keine Gattung auf, deren einzelne oder mehrere Arten nicht mehr oder weniger giftig sind. Die Giftigkeit ist meist bedingt durch einen Gehalt an leicht zersetzlichen Glycosiden, welche auf das Herz wirken. Viele enthalten Alkaloïde, welche durch Herz- oder Respirationsstillstand tödtlich wirken.

Digitized by Google

Apocynum Cannabinum, A. androsaemifolium enthalten Apocyneïn uud Apocynin.

Alstonia scholaris, A. constricta. — Ditaïn, Alstonin oder Chlorogenin.

Aspidosperma Quebracho — Aspidospermin, Aspidosamin, Quebrachin, Quebrachamin und Hypoquebrachin.

Nerium Oleander — Neriin und Oleandrin.

Ophioxylum serpentinum — Ophioxylin.

Strophanthus hispidus, S. Kombé, S. dichotomus, S. longicaudatus, S. Griffithii, S. sarmentosus, S. brevicaudatus, S. Ledieuii, S. Wightianus, S. laurifolius — Strophanthin.

Thevetia nereïfolia — Thevetin.

Tanghinia venenifera — Tanghinin.

Holarrhena antidysenterica, H. Africana, Asclepias Curassavica, A. incarnata, Vincetoxicum officinale, Urechites suberecta sind ebenfalls von mehr oder weniger giftiger Wirkung. Aus diesem Grunde sind einzelne Repräsentanten der Familie in Tropengegenden wichtige Arzneimittel. (**36**, 1889. p. 470.)

Apocynum cannabinum ist neuerdings von Murray nicht ohne Erfolg als Ersatzmittel der Digitalis angewendet worden; das Mittel soll jedoch leicht Erbrechen veranlassen. (**134**, 1889. p. 663.)

Aspidosperma Quebracho. Die Bestimmung der Alkaloïde in dieser Rinde, von welchen das Aspidospermin und Quebrachin die wichtigsten sind, geschieht nach A. Kremel nach derselben Methode, wie solche bei der Bestimmung der Chinaalkaloïde in Anwendung kommt. Kremel fand durchschnittlich 1 % Quebrachoalkaloïde. Der Aschengehalt der Rinde beträgt 8 bis 9 %. (**92**, 1889. p. 105; **36**, 1889. p. 148; **134**, 1889. p. 137.)

Forsteronia floribunda liefert nach Morris in „Kew Bulletin“ vorzügliches Guttapercha. Der Saft der auf Jamaika heimischen Pflanze ergiebt pro Quart ein Pfund reinen und trockenen Kautschuks, welcher vollständig vulcanisirbar ist und ein dauerhaftes und festes Product liefert. (d. **91**, 1888. No. 966; **134**, 1889. p. 51; **19**, XXVII. p. 235; **36**, 1889. p. 220; **92**, 1889. p. 59.)

Strophanthus. Ueber Strophanthussamen liegt ein neuer Aufsatz von Christy vor. Nach der von ihm in Gemeinschaft mit Blondel unternommenen Untersuchung der von Christy aus ostafrikanischem Samen gezogenen Pflanzen und den Herbariumexemplaren von Kew ist die als Strophanthus Kombé bezeichnete Pflanze nur eine Varietät von Strophanthus hispidus. Es stimmt zu dieser Thatsache auch der Umstand, dass nach Untersuchungen, welche Th. Husemann auf Wunsch von Christy ausführte, die Samen beider Varietäten in gleicher Weise als Herzgift wirken, ebenso die kleinen Strophanthussamen vom Niger, welche wohl ebenso zu Strophanthus hispidus gehören und die auf das Froschherz nach Art des Digitalins wirken. Diese letzteren Samen sind übrigens ganz verschieden von den Blondel'schen als „minor“

Digitized by Google

(s. Jahresber. 1888. p. 17) bezeichneten Samen, die an einem Ende stumpf, an dem anderen in eine Spitze verschmälert sind und gar keine Bitterkeit besitzen. Wenn letztere überhaupt ein actives Herzgift einschliessen und zu der Gattung Strophanthus in Beziehung stehen, so gehören sie nicht zu Strophanthus hispidus, sondern zu Strophanthus glaber. (**91**, (3) 1889. p. 318; **134**, 1889. p. 575 u. 735.)

Eine neue *chemische Studie über Strophanthussamen* veröffentlicht Fraser. Darnach geht beim Ausziehen der Samen mit Wasser oder selbst verdünntem Alkohol die active Substanz in weit geringerem Maasse in die Auszugsflüssigkeit über, wenn nicht vorher das Fett sorgfältig durch Petroläther oder Aethyläther entfernt wurde. Nach Fraser enthalten die Samen von Strophanthus hispidus 6,7 % Wasser und liefern 3,514 % Asche und treten an Petroläther 31,81 (besonders Fett), an Aether ohne vorheriges Ausziehen mit Petroläther 34,5, an Weingeist 8—9 % ab. Das alkoholische Extract besteht aus 63—64 Strophanthin, 16,2 Schleim und 14,5 % eines in Wasser und in Säuren unlöslichen, in verdünnten Alkalien löslichen und durch Säuren daraus wieder abscheidbaren Harzes. Die Samenschale, welche 44 % des Samens bildet, giebt eine weit geringere Menge ätherisches Extract, aber etwas mehr alkoholisches Extract als die combinirten Cotyledonen und Embryonen. Der Strophanthingehalt (ebenso der Harzgehalt) des weingeistigen Extractes stammt vorwaltend von letzteren ab, da die Schale nur 5,13, die Embryonen und Cotyledonen 5,65 Strophanthin enthalten. Für das Strophanthin fand Fraser eine der Formel $C_{16}H_{26}O_8$ entsprechende Zusammensetzung. Das durch Einwirkung von Säuren neben Glykose sich abspaltende sehr bittere Strophanthidin, sehr wenig in kaltem Wasser, wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol löslich, erwies sich als heftiges Herzgift. In den schopfartigen Anhängseln der Samen fand sich Strophanthin in geringen Mengen, grössere Mengen einer harzartigen Substanz. Das Pericarp der Balgkapseln, Blätter, Zweige, Stamm oder Wurzel enthielten keine, theilweise auch nur winzige Mengen Strophanthin. Ein Alkaloïd wurde nicht gefunden. (**91**, 1889. p. 328; **134**, 1889. p. 735; **36**, 1889. p. 735; **38**, 1889. R. p. 337; **133**, 1889. p. 821.)

Dagegen hat eine *Base aus Strophanthussamen* Catillon isolirt. Man erhält diesen bisher unbekannten stickstoffhaltigen Bestandtheil, indem man den Strophanthussamen zunächst durch Ausziehen mit Alkohol das Strophanthin entzieht und alsdann mit Wasser auszieht. Auf Zusatz von Kalkmilch in der wässrigen Flüssigkeit entsteht ein reichlicher Niederschlag, der stickstoffhaltige Körper bleibt mit Kalk verbunden in Lösung (Kalkstrophanthat). Der neue Körper zeigt einige, den Alkaloïden zukommende Reactionen, giebt beispielsweise in saurer Lösung Niederschläge mit Phosphormolybdänsäure und Quecksilberjodid. Catillon hält ihn aber nicht für ein Alkaloïd, sondern für ein Amid und zwar wegen der Eigenschaft, eine lösliche Kalkverbindung

Digitized by Google

zu bilden. (Der Grund ist indessen wenig stichhaltig, da ja bekanntlich Morphin gleichfalls eine lösliche Kalkverbindung eingeht. Ref. der Pharm. Ztg.) Es ist ferner leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem, besser löslich in schwachem Alkohol. Toxische Eigenschaften kommen ihm im Gegensatze zum Strophanthin nicht zu; dagegen glaubt Verfasser nach Versuchen an sich selbst, dass dieser Körper der Träger der diuretischen Wirkung des Strophanthus sei. (**75**, 1889. I. 86; **134**, 1889. p. 57 u. 173; **133**, 1889. p. 296; **36**, 1889. p. 301; **116**, 1889. p. 135.)

Arnaud untersuchte das *krystallisirte wirksame Princip der Samen von Strophanthus glaber Gaboon,* welches bereits früher auch Hardy und Gallois dargestellt, aber in seinen Eigenschaften aus Mangel an Material nicht näher studirt worden war. Die zerstossenen Samen wurden durch starkes Pressen zwischen ungeleimtem Papier von dem grössten Theile ihres Oelgehaltes befreit, fein gepulvert und mit 70%igem Alkohol unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat mehrere Tage hindurch bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur macerirt. Der Auszug wurde im Vakuum bis zur Syrupdicke verdunstet, dieser Rückstand aus Wasser von 50° gelöst, filtrirt und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es wurde so eine wenig gefärbte krystallinische Masse erhalten, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden konnte. Die Ausbeute an Krystallen war beträchtlich und betrug 4,7 % vom Gewichte der angewandten Samen. Die erhaltenen Krystalle stellen äusserst kleine, durchsichtige, rechteckige Blättchen dar; bei langsam verlaufender Krystallisation sind die Krystalle dicker und undurchsichtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 185°; sie sind in 150 Theilen Wasser von 8° C. löslich; die wässerige Lösung der Krystalle dreht die Polarisationsebene nach links. In ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung stimmen sie mit dem von Arnaud aus Acokanthera ouabaïo dargestellten Ouabaïn (siehe Jahresber. 1888. p. 14) überein und besitzen somit nach dem Trocknen bei 100° die Formel $C_{30}H_{46}O_{12}.H_2O$. (**75**, XIX. 1889. 245; **19**, 1889. p. 469; **133**, 1889. p. 406; **134**, 1889. p. 235; **92**, 1889. p. 210.)

Ueber die Anwendung von *Strophanthus als lokales Anaestheticum* hat Steinbach Mittheilungen gebracht. Er fand in Strophanthus einen Körper, welcher, nicht identisch mit Strophanthin, die Eigenschaft besass, in 25 bis 30 Minuten die Conjunctiva vollständig zu anästhesiren; die Anästhesie währte 2 bis 12 Stunden lang. Der Körper wirkt nicht reizend auf das Auge, wohl aber ruft er ein brennendes Gefühl hervor mit vorübergehender Hyperämie der Conjunctiva (siehe übrigens auch Jahresber. 1888. p. 22). (Drugg. Bull. Vol. VIII. No. 7. p. 242; **19**, 1889. p. 1052.)

Ueber die *Strophanthussamen des Handels* — officinelle Kombésamen (graugrün), die Hispidussamen (braun) und die Gaboonsamen — berichtet H. Helbing. (**124**, 1889. p. 619.)

Tanghinia venenifera. Die Samen dieser auf Madagaskar einheimischen Apocynacee hat Arnaud zunächst mit Schwefelkohlen-

Digitized by Google

stoff, dann mit Alkohol ausgezogen und aus dem alkoholischen Extract eine stark wirkende Substanz in krystallisirtem Zustande dargestellt, welche er Tanghinin nennt. Das letztere ist ein Herzgift und nähert sich in seiner Wirkung dem Strophanthin und Ouabaïn, unterscheidet sich von diesen jedoch dadurch, dass es allgemeine Krampferscheinungen hervorbringt. Es krystallisirt in farblosen Rhomben, ist in Wasser wenig, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol löslich, ist stickstofffrei und wird durch verdünnte Säuren verändert, jedoch konnte bisher das Auftreten von Zucker nicht nachgewiesen werden. (**43**, CVIII. p. 1255; **134**, 1889. p. 448 u. 457; **75**, 1889. p. 182; **124**, 1889. p. 602; **133**, 1889. p. 438; **92**, 1889. p. 500.)

Urechites suberecta, eine in Südamerika und Westindien einheimische Apocynee, ist die Stammpflanze des Wurara-Giftes. Bowrey und Minkiewicz stellten daraus mehrere glykosidartige Körper dar. Letzterer erhielt durch Auskochen der gepulverten Droge mit Wasser, Ausfällen des Dekokts mit neutralem Bleiacetat und nachherigem Ausschütteln des durch Schwefelsäure übersättigten Filtrates mittels Benzin und Amylalkohol zwei verschiedene Körper, zunächst einen harzigen, gelben, intensiv bitteren Benzinrückstand, welcher beim Erhitzen leicht schmilzt und nach dem Erkalten ein hellgraues Pulver liefert. Er spaltet sich nicht, wenn man ihn mit Säure behandelt, reagirt in alkoholischer Lösung sauer und macht den Eindruck einer Harzsäure. M. nennt diesen zu 2 % in der Droge vertretenen Körper *Urechitsäure*. Der dunkelbraune Amylalkoholrückstand (1/3 %), von ebenfalls bitterem Geschmack, löst sich in Sodalösung mit brauner Farbe; auf Zusatz von Schwefelsäure tritt unter Entwicklung eines eigenartig ranzigen Geruches eine Spaltung in Zucker und einen harzartigen, sich leicht in Benzin lösenden glykosidartigen Körper, das *Urechitin*, ein. (**51**, 1889. p. 55; **36**, 1889. p. 168.)

Araceae.

Acorus Calamus. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare* giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,28 mm starke Wurzel besitzt im Centrum wenige dünnwandige Elemente. Das Bündel ist tetrarch. Jeder Strahl umfasst zwei Erstlingsgefässe von 3 bis 6 μ lichter Weite und je einen Spätling von 10 bis 16 μ Weite. Einer der Gefässstrahlen ist in Verdoppelung begriffen, indem seitlich neue Erstlinge entstehen. Es ist dies die Art und Weise, in welcher die meisten, anfangs meist tetrarchen Bündel der Monokotylenwurzeln in polyarche Bündel (bis 50 und mehr) übergehen. Die später die Gefässe begleitenden Tracheïden finden sich in diesem Stadium noch nicht vor. Das Pericambium ist einzellreihig, die Zellen der Endodermis sind wenig gestreckt und ihre Radialwände in Verkorkung begriffen. Die Rinde umfasst sechs bis acht Reihen parenchymatischer Zellen, deren äussere kleiner und starkwandiger sind als die übrigen, und die Epi-

Digitized by Google

dermis. — Im Verlauf des Wachsthums vermehren sich die Bündel auf zehn oder mehr; Mark und primäre Rinde vermehren sich ebenfalls. Später verkorkt auch die Endodermis vollständig. (**19**, XXVII. p. 505.)

Araliaceae.

Hedera helix. Ueber die *Bestandtheile der Epheupflanze* von H. Block s. Jahresber. 1888. p. 26; auch **134**, 1889. p. 213.

Aristolochiaceae.

Aristolochia Serpentaria. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* giebt J. Holfert als Beitrag zur Charakteristik der Wurzel in pharmakognostischer Hinsicht. (**19**, 1889. p. 502.)

Artocarpeaceae.

Antiaris toxicaria. Im *Milchsaft* dieser Pflanze sind nach H. W. Bettink mindestens drei wirksame Bestandtheile enthalten. 1. Der wichtigste ist das *Antiarin* von der Formel $C_{14}H_{20}O_5$, also derselben, welche Mulder früher für sein Antiarin aufgestellt hatte. Ob jedoch beide Substanzen identisch sind, muss dahingestellt bleiben, da B. angiebt, dass sein Antiarin sehr schwer löslich in Wasser ist und durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Das Antiarin ist krystallisirt; die dem rhombischen System angehörenden Krystalle werden durch Schwefelsäure gelbbraun gefärbt und zersetzt; Mengen von 1—2 mg tödteten Hunde und Kaninchen (in's Blut gebracht) in wenigen Augenblicken. Eine neue Reaction beschreibt B. in folgender Weise: Wenn man 1 cc einer Lösung von Natriumcarbonat (1 : 20) mit 3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Wasser kocht, so verändert sich die gelbe Farbe nicht bemerkenswerth, bei Zusatz einer Spur Antiarin ($^1/_{10}$ mg) geht die Farbe jedoch in orangeroth über. Die Zersetzungsproducte, die man erhält, wenn das Antiarin mit 5 % Salzsäure haltendem Wasser im kochenden Wasserbade erwärmt wird, sind 1. ein in kaltem Wasser unlösliches Harz, das geschmacklos ist, jedoch in Spiritus gelöst, einen durchdringend bitteren Geschmack besitzt; 2. ein in kaltem Wasser löslicher Stoff, der Fehling'sche Lösung reducirt, jedoch sonst in seinen Eigenschaften nichts mit Zucker gemein hat und die obige Reaction ebenfalls zeigt. 2. *Oepaïn* ist nicht krystallisirt und in Wasser und Alkohol leicht löslich; durch Gerbsäure wird es aus seiner wässerigen Lösung gefällt, der Niederschlag ist in Alkohol löslich. 3. *Toxicarin* ist gleichfalls nicht krystallisirt, hygroskopisch und leicht löslich in Alkohol und in Wasser, aus welchen es durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Keine von den beiden letztgenannten Substanzen konnte in eine Form gebracht werden, welche eine Analyse ermöglicht hätte, es ist daher sehr fraglich, ob Oepaïn und Toxicarin einheitliche Körper oder Gemenge sind. (**88a**, 1889.

Digitized by Google

p. 107; **134**, 1889. p. 310 u. 361; **51**, 1889. p. 365; **133** 1889. p. 472.)

Carica Papaya. Mittheilungen über diese Pflanze und das aus derselben dargestellte Papayotin siehe **36**, 1889. p. 491.

Ausführliche Mittheilungen brachte bereits der Jahresbericht 1883/4. p. 116 u. f.

Asclepiadaceae.

Asclepias cornuti und *A. tuberosa* sind von F. B. Quackenbusch untersucht worden, um festzustellen, ob beide Drogen ein und dasselbe krystallinische Princip enthalten. Untersucht wurde die Wurzel; beide Pflanzen lieferten das gleiche Glykosid, welches sich mit Schwefelsäure braun bis schwarzbraun, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure tiefbraun, mit Salpetersäure nach einiger Zeit schwach rosenroth färbte. Ferner fand Quackenbusch 5,16 % Zucker, davon 3,29 % Saccharose, 3,6 % Schleim, Spuren von Dextrin, 2,4 % Albuminoïde, 2,75 % Calciumoxalat, 8,92 % Farbstoff. — Bei 7,16 % Feuchtigkeit lieferte die Wurzel 5,35 % Asche. — Petroläther löste 1,44 %, Aether 1,3 %, Alkohol absolut. 3,58 % der Droge, deren Cellulin- und Ligningehalt zu 49,86 % festgestellt wurde. Gerbstoff konnte nicht nachgewiesen werden. (**6**, 1889. p. 113; **19**, XXVII. p. 522; **134**, 1889. p. 264.)

Calotropis gigantea R. Br. (Asclepias gigantea L.) Die in der Indischen Pharmakopoe als Mudar bezeichnete Wurzelrinde dieses im südlichen Asien und in Westindien verbreiteten 5—6 Meter hohen Strauches oder Baumes riecht frisch intensiv nach Rettig. Die geeignetste Zeit der Einsammlung der Droge, deren wirksamer Bestandtheil der Milchsaft bildet, ist das zeitige Frühjahr. Die Droge besteht aus kurzen unregelmässigen Stücken der dicken Wurzelrinde, aussen von gelblichgrauer, innen von blassröthlicher Farbe. Dazwischen finden sich Splitter des Holzes, theilweise der Rinde anhaftend, theilweise lose. Die Rindenstücke sind 2—6 mm dick, stark gekrümmt, auf der Aussenseite tief längsrissig, indem der zuweilen sehr mächtige, bis 4 mm starke Korkmantel nur in Längsleisten zurückbleibt. Die Rinde schneidet sich leicht und stäubt beim Brechen. Die Bruchfläche zeigt ein körniges Gefüge. Auf dem Querschnitte unterscheidet man eine gelbliche Aussenrinde und eine weisse, mächtigere Innenrinde. Die Anatomie der Droge ist nach J. Holfert folgende: Unter der aus zahlreichen Reihen unregelmässiger Korkzellen bestehenden Aussenrinde liegt eine Schicht stark gedrückter Milchsaftröhren mit vereinzelten Gruppen nicht erheblich verdickter isodiametrischer Steinzellen. Auf diese folgt in älteren Rinden eine Mittelrinde von erheblicher Mächtigkeit. In jungen Rinden schliessen sich die Siebtheile der Innenrinde, aus Siebröhren und Cambiform bestehend, fast unvermittelt an. Dazwischen liegen zahlreiche Kammerfasern mit Kalkoxalatkrystalldrusen. Einzelne Krystalle wurden nicht beobachtet. Alle Elemente der Rinde, auch die Milchröhren, sind reichlich mit Stärke erfüllt. Die Stärkekörner sind 7 μ bis 20 μ

Digitized by Google

gross. Die Wirkung der Droge ist ähnlich der der Ipecacuanha. Sie dient, wie bekannt, in der Bengalischen Pharmakopöe zur Bereitung des Pulvis Doweri. Auch die Wurzelrinde von Calotropis procera R. Brown, Syn.: Asclepias procera L., Calotropis Mudarii Ham. wird in gleicher Weise angewendet. (**36**, 1889. p. 550.)

Gonolobus Condurango. Ueber das bezw. die *wirksamen Bestandtheile der Condurangorinde* berichten R. Kobert und Inkna. In der Rinde sind mindestens drei active Substanzen zu unterscheiden, nämlich 2 oder 3 Glykoside und ein Harz, welche alle qualitativ gleich wirken. Unter Condurangin versteht Vulpius, der Entdecker desselben, ebenfalls keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch zweier der obigen Glykoside. Das Condurangin besitzt physikalisch interessante Eigenschaften, nämlich 1. beim Erwärmen der wässerigen Lösung (schon auf 40°) wie Eiweiss zu gerinnen und 2. beim Sättigen der wässerigen Lösung mit Kochsalz ebenfalls wie Eiweiss auszufallen. In heiss filtrirten Decocten ist vom Condurangin daher fast nichts enthalten. — Das Condurangin besitzt eine ausgesprochene giftige Wirkung auf das Centralnervensystem. Bei kleineren Dosen äussert sich diese Wirkung in einer auffallenden ataktischen Veränderung des Ganges der Thiere, welcher eine gewisse Aehnlichkeit mit dem bei Tabes dorsalis bekommt. Die tödtliche Dosis ist bei Fleischfressern 0,02 g pro Kilo Körpergewicht, bei Pflanzenfressern etwa dreimal so gross. Ob eine specifische Wirkung des Condurangins auf Carcinomzellen existirt, ist noch nicht ausgemacht. (**120**, 1889. No. 1; **134**, 1889. p. 113 u. p. 173; **36**, 1889. p. 340.)

Nach L. Reuter sind die beiden *Condurangoglykoside* stickstofffrei. Die Weiteruntersuchung und definitive Feststellung der quantitativen Zusammensetzung der Glykoside hat Flückiger in Aussicht gestellt. (**36**, 1889. p. 611.)

Gymnema sylvestre R. Br. Mit dem wirksamen Princip dieser Pflanze, der *Gymnemasäure* (s. Jahresber. 1887. p. 46) hat sich D. Hooper neuerdings wiederum beschäftigt. Darnach ist diese eigenthümliche Säure eine monatomige Säure der Formel $C_{32}H_{55}O_{12}$. Ihre eigenthümliche Action soll darauf beruhen, dass sie mit Strychnin und anderen Alkaloïden unlösliche Salze bildet, welche aber ihrer Unlöslichkeit wegen nicht geschmeckt werden. Die Gymnemasäure bildet eine brüchige schwarze Harzmasse bezw. ein grünliches Pulver, das sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff löst. In der Pflanze ist die Säure mit Kalium verbunden und wird am besten hergestellt durch Behandlung des wässerigen Auszuges aus dem alkoholischen Extracte mit einer Mineralsäure, Sammeln und Trocknen des Niederschlages in einem warmen Luftstrome. Mit Alkalien und Ammoniak bildet die Säure orangefarbene Lösungen, die durch die Säuren wieder gefällt werden. Ebenso wird die Substanz gefällt durch Eisenchlorid, Silbernitrat, Baryum- und Calciumsalze, nicht aber durch Tannin, Pikrinsäure oder Leimlösungen. Gymnemasäure wurde auch in Gymnema

Digitized by Google

hirsutum in grösserer Menge und in den Blättern von Gymnema montanum in geringerer Menge aufgefunden. (**91**, (3) 1889. No. 983. p. 864; **19**, 1889. p. 573; **134**, 1889. p. 311 u. 324; **51**, 1889. p. 207 u. 425; **133**, 1889. p. 648; **92**, 1889. p. 844.)

Asperifoliaceae.

Cordia Myxa L. u. *Cordia Sebestana (C. speciosa).* Die Rinde hat Bourgoin chemisch untersucht und darin weder ein Glykosid noch ein Alkaloïd gefunden; dieselbe wird medicinisch nicht verwendet, wohl aber die Frucht, deren Wirkung übrigens auch sehr zweifelhaft ist; die Wurzel von Cordia Myxa dient in Arabien, Indien und auf Java als Purgans. Erwähnt sei noch, dass Cordia Boissieri D. C., in Mexico einheimisch, für die Mutterpflanze des ehemals gegen Lungentuberkulose empfohlenen Lignum Anacahuita angesehen wird, welches eine eigenthümliche Gerbsäure, Anacahuitgerbsäure, enthält. (**36**, 1889. p. 373.)

Aurantiaceae.

Citrus Aurantium. In Californien bedroht ein aus Australien eingeschlepptes Insect — Icerya Purchasii — die Existenz der Orangenbäume. Coquillet hat Versuche angestellt, welche — was freilich nicht zu bezweifeln war — die Nützlichkeit der Blausäure für Tödtung der Insecten erwiesen, ohne dass gleichzeitig die Bäume unter dem Gifte litten. (Die Anwendung dieses Mittels dürfte wohl kaum ausführbar sein.) (**91**, (3) 1889. No. 975; **19**, XXVII. p. 518; **134**, 1889. p. 264.)

Citrus Limonum. Im „Garden und Forest" wird mitgetheilt, dass die in Südflorida da und dort sich findenden Citronenbäume Citronen von stattlicher Grösse und von der besten Qualität hervorbringen. Citronensaft wird in Südflorida fabricirt und trägt nicht wenig zur Hebung des Wohlstandes bei. Es könnte letzteres jedoch noch in weit grösserem Maasse der Fall sein, wenn rationelle Citronenculturen angelegt und Präparate der Citrone an Ort und Stelle fabricirt würden. (The Drugg. Bull. 1888. Dec.; **19**, XXVII. p. 234.)

Ueber die *Gewinnung von Citronenöl und Bergamottöl, sowie von Citronensaft auf Sicilien* liegt ein Bericht des amerikanischen Consuls W. S. Jones vor. Die Ausbeute an Oel ist darnach eine sehr schwankende. Unreife Früchte enthalten das meiste Oel. 1000 in der Provinz Messina von November bis April geerntete Citronen geben durchschnittlich 420 g Oel und 76 l Citronensaft. Der Gehalt des letzteren an Citronensäure ist kein gleichbleibender, vielmehr wechselt derselbe von Monat zu Monat. Von October bis April nimmt in den Früchten die Menge des Saftes zu, während der Procentsatz des Saftes an Citronensäure (also die Acidität des Saftes) fällt. Aus 340—390 Stück Citronen soll man etwa 400 g Citronensäure erhalten. (**91**, 1889. p. 808; **134**, 1889. p. 325 u. 370.)

H. Williams hält den von der englischen Pharmakopöe an-

Digitized by Google

gegebenen *Citronensäuregehalt von Citronensaft* für zu hoch. Die englische Pharmakopöe verlangt ungefähr 8 % Citronensäure. In der Litteratur finden sich theils gleiche, theils niedere Zahlen. Autor fand, dass 15,000 Citronen 104 Gallonen (ungefähr 500 l) Saft ergaben. Aus dem Citronensäuregehalt, den er ein Jahr durch bei allen Verarbeitungen untersuchte, geht hervor, dass es richtiger wäre, wenn die Pharmakopöe nur ungefähr 7 % verlangte. Conroy bestritt die Angaben Williams. Frische Citronen, in den Monaten December, Januar und Februar verarbeitet, enthielten nach ihm 8,7 % Säure im Saft, er habe sogar oft 10 % erhalten. (**134**, 1889. p. 575.)

Zur *Bestimmung der Citronensäure im Citronensaft* giebt R. Williams folgendes einfache Verfahren an. Man verdünnt 10 Theile des Citronensaftes mit 100 Theilen Wasser, nimmt einen bestimmten Theil hiervon ab (so viel als etwa 5 bis 6 g Citronensaft entsprechen), verdünnt mit so viel Wasser, dass die Flüssigkeit schwach gelblich wird, fügt einige Tropfen des alkoholischen Phenolphtaleïns hinzu und titrirt. Das Verfahren giebt genügend genaue Resultate, welche gut mit dem Chlorcalciumverfahren von Warington übereinstimmen. Letzteres Verfahren besteht in dem Erhitzen des Citronensaftes mit Chlorcalciumlösung, Abfiltriren des Niederschlages, Auswaschen mit heissem Wasser, Verbrennen, Zersetzen des gebildeten Calciumcarbonats mit überschüssiger Salzsäure und Zurücktitriren. Nöthigenfalls muss das Filtrat vom Chlorcalcium nochmals eingedampft und der entstandene Niederschlag nochmals abfiltrirt werden. Hat man einen gekauften Saft vor sich, so ist das Chlorcalciumverfahren wohl nicht zu umgehen, da nach den Angaben Williams fast stets mehrere Procente fremder Säure (Weinsäure?) darin vorhanden sind. — Zu verwerfen ist das Titriren mit kohlensaurem Natron und Lackmus, da es sehr ungenaue Resultate giebt. (Analyst 1889. p. 25; **36**, 1889. p. 457.)

Berberidaceae.

Berberis Lycium Boyle. Von dieser Pflanze hat Hooker nach einem im Juni 1889 zur Blüthe gelangten und im September fruchttragenden Exemplare im Baumgarten zu Kew eine Abbildung im Botanical Magazine gegeben. Ein Extract daraus ist in Indien unter dem Namen Ruscot bekannt und bei Augenentzündungen, Durchfällen, Verdauungsschwäche und allgemeiner Schwäche gebräuchlich. Es zeichnet sich durch gelbe Farbe und Bitterkeit aus, wodurch ein nicht unbeträchtlicher Berberingehalt angedeutet wird. (**134**, 1889. p. 664.)

Hydrastis canadensis. J. Holfert bringt über diese, auch in der Pharm. G. III. aufgenommene Droge ausführliche Mittheilungen, deren auszugsweise Wiedergabe an dieser Stelle sich empfiehlt. Die Rhizome sind bis 4 cm lang und 2 bis 10 mm dick, aussen graubraun, selten (nur die jüngeren) gerade, meist durch Ansätze von Verzweigungen warzig behöckert und ringsum

Digitized by Google

mit den zahlreichen, 0,3 bis 1 mm starken gleichfarbigen oder etwas heller gefärbten Wurzeln besetzt, welche sehr leicht zerbrechlich sind. Die Rhizome sind meist ein-, selten mehrköpfig; der Schopf besteht, wo vorhanden, aus hellgelben strohigen Stengel- und ebenso gefärbten trockenhäutigen Blattresten. Das Rhizom ist hart und bricht schwer; die Bruchfläche ist hornartig, schwefelgelb, zuweilen von wachsartigem Glanze. Die Bruchfläche der Wurzeln ist ebenfalls gelb, meist jedoch weniger intensiv gefärbt. Rhizome und Wurzeln sinken im Wasser unter und ertheilen demselben schnell eine gelbe Farbe. — Die Anatomie des Hydrastis-Rhizoms ist folgende: auf ein bis drei Reihen verkorkter unregelmässiger Epidermiszellen folgen 10 bis 15 Reihen unregelmässiger Parenchymzellen der Mittelrinde und an diese schliessen sich die von Parenchymzellen umgebenen Siebtheilbündel an, welche auch in alten Rhizomen nur schwach obliterirt sind und aus Siebröhren und Cambiform bestehen. Hinter den Siebtheilen liegen im Holztheile die 0,007 bis 0,018 mm lichte Weite besitzenden Gefässe ziemlich verstreut im Holzparenchym. An diese schliesst sich nach dem Centrum zu eine starke Tracheïdenplatte (gegen hundert Zellen und mehr in jedem Bündel) an. Dieselbe ist von Gefässen rings umgeben, so zwar, dass kleine starkwandige englichtige, im Maximum 0,004 mm weite (primäre) Gefässe an den Markcylinder stossen. Einzelne der jüngeren, wie auch der älteren Gefässe sind mit gelbem bis gelbbraunem Inhalt verstopft. Die Tracheïden zeigen ziemlich regelmässig-radiale Anordnung. Das Mark ist sehr umfangreich. Die Markstrahlen endigen in der Nähe der Siebtheile und sind in der Mittelrinde nicht weiter zu verfolgen, sie sind mehrzellreihig; ihre Zellen sind schwach radial gestreckt. — Sämmtliche Elemente der Siebtheile und der Holztheile, des Markes und der Markstrahlen sind dicht mit Stärke erfüllt. Die Körner haben einen Durchmesser von 0,0025 bis 0,005 mm und sind von mehr oder weniger kugeliger Gestalt ohne wahrnehmbare Schlichtung und Kern. — Der anatomische Bau der Hydrastis-Wurzeln ist folgender: Die Epidermis besteht in jungen Wurzeln aus einer, in älteren aus zwei bis drei Reihen verkorkter Zellen. An diese schliessen sich bis fünfzehn Reihen unregelmässiger parenchymatischer Zellen der Mittelrinde an. Dieselben sind reichlich mit Stärkekörnern erfüllt, welche in Form und Grösse den im Rhizom vorhandenen gleich sind. Den Kerncylinder umgiebt die Endodermis. Die Zellen derselben sind unregelmässig, in älteren Wurzeln theilweise tangential gestreckt. Der Verkorkung fallen nur die vor den Siebtheilen derselben liegenden Zellen anheim. In einer durchaus nicht mehr jungen, 0,8 mm starken Wurzel fand Verf. nur je drei bis vier Zellen der Endodermis vor jedem der vier Siebtheile verkorkt; in den übrigen dagegen nicht einmal die Radialwände derselben. Die Wurzeln sind tetrarch, seltener triarch. Die Gefässstrahlen sind spärlich von Tracheïden umgeben. Primäre Gefässe haben 0,005 bis 0,016 mm, secundäre bis 0,026 mm lichte Weite. Die mit den

Digitized by Google

primären Gefässstrahlen alternirenden Siebtheile sind nicht sehr gross. Das Mark umfasst bei älteren Wurzeln bis fünfzig Zellen und ist stärkemehlfrei. — Ueber die chemischen Bestandtheile ist in den früheren Jahrgängen des Jahresberichtes in ausführlicher Weise berichtet worden. — Den Beschluss der Abhandlung bilden Mitttheilungen über die aus der Hydrastis dargestellten Präparate. (**36**, 1889. p. 699.)

Podophyllum Emodi Wallich. Auf diese in schattigen Thälern der inneren Ketten des Himalaya wachsende und besonders in Kaschmir sehr häufig vorkommende Pflanze machen Dymock und Hooper aufmerksam. Die Pflanze hat einen 6—12 Zoll langen, aufrechten, krautigen Stengel; die Blätter sind abwechselnd lang gestielt, von 6—10 Zoll im Durchmesser, kreisrund, 3—5lappig mit keilförmigen, scharfgesägten Lappen; die Blüthen messen 1 Zoll im Durchmesser und haben 6 oder 4 länglich eirunde Blumenblätter; die Frucht ist eine 1—2 Zoll lange rothe Beere. Die Wurzel hat grosse Aehnlichkeit mit derjenigen von Podophyllum peltatum, doch sind die Knoten an derselben weniger häufig. Es ist ein walzliches oder plattes Rhizom, das oben ovale oder kreisrunde Narben und unten zahlreiche Wurzeln trägt; die Farbe der letzteren ist heller, als die des bräunlichgelben Rhizoms. Der Bruch desselben ist kurz und hornartig und lässt aussen eine dünne braune Rindenschicht und nach innen eine weisse Abtheilung mit unregelmässig kreisförmiger Anordnung von Gefässbündeln erkennen. Die Wurzel besitzt einen ausserordentlich grossen Reichthum an Harz (10—12 %), welches schon zu 0,03 purgirende Wirkung hat, die von Leibkneifen begleitet wird. Ist dieses Harz mit demjenigen von Podophyllum peltatum identisch, so verdient die indische Pflanze Beachtung, da die amerikanische Wurzel höchstens 3—5 % Harz giebt. Ausser dem Harze constatirten Dymock und Hooper noch einen gelben bitteren Farbstoff. (**91**, 1889. No. 970. p. 585; **134**, 1889. p. 172; **101**, 1889. p. 70; **19**, XXVII. p. 425; **92**, 1889. p. 434; **36**, 1889. p. 168.)

Podophyllum peltatum. Ueber die Podophyllwurzel und das Podophyllin und dessen Bestandtheile (Podophyllinsäure und Podophyllotoxin) veröffentlichte J. P. Meidenbauer eine Abhandlung in Pharm. Era 1889. X; **51**, 1889. p. 394; **99**, 1889. p. 955.

Podophyllin. Die Menge des Podophyllotoxins, welches nach Podwyssotski der wirksame Bestandtheil des Podophyllins ist, kann in demselben nach A. Kremel in folgender Weise bestimmt werden: Circa 1 g von gepulvertem Podophyllin wird so lange kalt mit Chloroform behandelt, als letzteres davon etwas löst. Von dieser Chloroformlösung wird der grösste Theil des Chloroforms abdestillirt und der Rest in die zwanzigfache Menge Petroläther eingegossen. Es scheidet sich hierbei das Podophyllotoxin aus, welches auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wird; die Menge desselben schwankt bei den einzelnen Handelspräparaten zwischen 20 bis 30 %. (**92**, 1889.

Digitized by Google

p. 105; **19**, XXVII. p. 320; **116**, 1889. p. 180; **36**, 1889. p. 148; **134**, 1889. p. 137; **101**, 1889. p. 96; **133**, 1889. p. 123.)

Das sich regelmässig im *Fluidextract von Podophyllum bildende Sediment* hat H. Heinritz untersucht und festgestellt, dass die Sedimente verschiedener Extracte 1,53 bis 10 % Harz enthielten, während die Extracte, aus welchen die Ausscheidungen stattgefunden hatten, 1,9 bis 3,85 % Harz in Lösung hielten; in einem Sediment wurden auch 0,75 % Podophyllotoxin, 0,66 % Podophyllinsäure, 0,306 % Gummi, etwas Gallussäure, Eiweiss, Fett, Oel und etwas Pikropodophyllin, aber keine Gerbsäure gefunden. (Aus 5, 1888. Dec.; **19**, XXVII. p. 421.)

Betulaceae.

Betula lenta. Ueber das ätherische Oel siehe Aetherische Oele (Organ. Verbindgn.).

Bignoniaceae.

Die *Caroba-Blätter* sind schon seit einiger Zeit im europäischen Handel. Die ovalen, starken, auf ihrer Oberfläche dunkelgrün glänzenden, bis zu 2 cm breiten und 3 cm langen Folia Carobae, welche einen etwas aromatisch-bitteren Geschmack besitzen, stammen nach einzelnen Autoren von verschiedenen Jacaranda-Species, nach anderen von Cybistax antisyphilitica. In Südamerika gelten die Blätter als hochgeschätztes Antisyphiliticum, und zwar verordnet man sie in der Form ihres Fluidextracts. Auch gegen rheumatische Affectionen hat man die Folia Carobae erfolgreich angewendet, ihre Abkochung wird in Südamerika gegen äussere Hautleiden verordnet. (**51**, 1889. p. 130.)

Tecoma speciosa aus Südamerika findet nach J. Zehenter als Diureticum und bei Syphilis Anwendung. Seine Analyse förderte zwar nichts Bemerkenswerthes zu Tage, doch hält er die Anwesenheit von Alkaloïden für wahrscheinlich, obgleich er dieselben wegen der geringen Menge Material nicht mit Bestimmtheit nachweisen konnte. Verf. fand: Wasser (bei 120° getrocknet) 10,25; in Petroläther lösliche Theile der Trockensubstanz 3,3, davon 2,7 Fett und 0,6 % äther. Oel; — in Aether löslich 7,1 % (0,1 % Fett); in Alkohol löslich und in den beiden vorhergehenden unlöslich 4,8 % mit 0,2 % Gerbsäure. Wasser zieht aus dem Rückstand 13,8 % der Trockensubstanz aus, davon 2,3 Asche, 2,8 Pflanzenschleim, 1,6 Gerbsäure, 0,6 Glykose und 0,2 Saccharose; Gesammtasche 5,57 %. (Aus D. Amer. Apoth.-Zeit. d. **36**, 1889. p. 649 und **92**, 1889. 146.)

Bixaceae.

Bixa Orellana. J. Schirmer fand im Orlean wiederholt Parasiten von trichinenartiger Form. Das fragliche Thier gehört zur Ordnung der Rund- oder Fadenwürmer (Nematodes) und ist ein Pelodera. Die Peloderaarten leben in feuchter Erde und faulenden Substanzen; da nun der Orlean bekanntermaassen

Digitized by Google

sehr häufig mit Urin angefeuchtet wird, um das Austrocknen zu verhindern, und da ferner das den Orlean darstellende Fruchtfleisch wohl an und für sich zur Fäulniss neigt, so überrascht das Vorkommen der Pelodera im Orlean nicht. (**134.** 1889. p. 66.)

Bromeliaceae.

Bromelia Ananas L. Die *therapeutische Verwendung der Ananas* als Expectorans empfiehlt Flashar. (**51**, 1889. p. 21; **124**, 1889. p. 93.)

Tillandsia recurvata und *T. usneoïdes* liefern bekanntlich Fasern, welche zu Polsterzwecken nach Europa kommen. Die ganzen Pflanzen werden einem Fermentationsprocess unterworfen, wodurch $^4/_5$ des Gewichtes verloren geht und nach dem Durcharbeiten und Reinigen bleiben die Fasern im Gewichte von nur $^1/_{20}$ der angewendeten Pflanzen übrig. Die Fasern sind dem Rosshaar ähnlich, unterscheiden sich aber davon durch kleine Knötchen, welche in regelmässigen Abständen daran sitzen.

Die Wurzel einer anderen Bromeliacee, *Billbergia tinctoria*, dient in Mexico zum Gelbfärben. (Chem. Zeit.)

Burseraceae.

Balsamodendron Berryi Arn., ein im Süden der Nilgerryhügel vorkommendes Gewächs, liefert ein von den Eingeborenen medicinisch benutztes *Gummiharz.* Dasselbe bildet nach D. Hooper blassgelbe, gelblich-braune bis braune durchscheinende, zähe Stücke von glänzendem muscheligen Bruche, trägt an der fettig aussehenden Oberfläche röthlich-braune Rindenstücke und giebt ein schmutzigweisses, mit Wasser sich emulgirendes Pulver. Das Gummiharz löst sich zu 84 % in Wasser, enthält 5 % Feuchtigkeit und 6 % unorganische Bestandtheile. Das Gummi gelatinisirt durch Eisenchlorid und wird nicht von Bleizucker gefällt, das Harz ist weich, durchsichtig, geschmack- und geruchfrei, neutral, in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich; die alkoholische Lösung ist rechtspolarisirend. Das Gummiharz der ostindischen Pflanze ist somit völlig von der Myrrha verschieden, lässt sich aber als Gummisurrogat verwerthen und steht in dieser Beziehung am nächsten der Exsudation von B. pubescens in Beludschistan. (**91**, 1889. p. 143; **134**, 1889. p. 591; **36**, 1889. p. 650; **99**, 1889. p. 859.)

Hedwigia balsamifera. Die Bestandtheile der Wurzelrinde und ihre Wirkung s. **92**, 1889. p. 58 (vergl. auch Jahresber. 1888. p. 33).

Für das *Entstehen des „gänsehaut"-artigen Aussehens der Copalstücke* giebt F. A. Flückiger eine Erklärung. Colophoniumstückchen, tagelang in einem Becherglase mit Wasser auf eine Temperatur erhitzt, welche den Schmelzpunkt des Colophons nicht erreichte, nahmen, indem sie sich gleichmässig abrundeten, an der Oberfläche dasselbe gänsehautartige Aussehen an, wie es dem Copal eigen ist, indem kleine Blasen entstanden, die später wieder

Digitized by Google

zusammenfielen und kleine Grübchen hinterliessen. Die Blasen wurden nach Flückiger's Ansicht durch Entweichen von noch vorhandenem ätherischen Oel und vielleicht von eingeschlossener Luft erzeugt. „Sollte es statthaft sein,“ bemerkt Flückiger, „bei Gelegenheit der Copale eine recht hohe tropische Sonnenhitze oder am Ende gar noch heisses Wasser zu Hülfe zu nehmen, so schiene mir dadurch die „Gänsehaut“ eine ungezwungene Erklärung zu finden.“ (**51**, 1889. p. 121; **124**, 1889. p. 144; **36**, 1889. p. 311.)

Cacteae.

Anhalonium Lewinii. Wie schon im Jahresbericht 1888. p. 33 mitgetheilt, hat Henning aus dieser neuen Species eine basische syrupöse Substanz Anhalonin gewonnen. Dieselbe geht auf Zusatz von Säuren leicht in Lösung über und so entstehen beim Verdampfen z. B. der schwefelsauren Lösung nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen.

Verhalten des schwefelsauren Anhalonins gegen Reagentien:

	Jodjodkalium	Pikrinsäure	Goldchlorid	Phosphorwolframsäure	Gerbsäure	Platinchlorid
Niederschlag:	braunroth amorph	gelb, krystallinisch werdend	braunroth, krystallinisch	weiss krystallinisch	gelblich weiss, amorph	nach einigem Schütteln braunrothe garbenartig aggregirte Krystalle
In Alkohol	löslich	leicht löslich	löslich	unlöslich	leicht löslich	löslich
Aether	löslich	leicht löslich	löslich; beim Erwärmen wird die Lösung blutroth	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Säure	im Ueberschuss beim Erwärmen löslich	im Ueberschuss von Salzsäure löslich	im Ueberschuss von Salzsäure löslich	unlöslich	unlöslich	löslich
Ammoniak	löslich	löslich	löslich	mit Opalescens löslich	löslich	löslich
Ueberschuss des Fällungsmittels	unlöslich	unlöslich	—	leicht löslich	theilweise löslich	unlöslich

Digitized by Google

Bei der Prüfung der Wirkung des Anhalonium Lewinii und des Anhalonins stellte Verfasser die überraschende Thatsache fest, dass es sich hier um eine ganz ausserordentlich giftige Substanz handle, welche ähnliche Zustände hervorruft, wie sie bei Vergiftungen mit Strychnin beobachtet sind. — Verfasser schliesst seine interessante Arbeit mit der Bemerkung: „Somit wäre zum ersten Male dargethan, dass eine Cactee ausserordentlich heftige allgemeine Giftwirkungen besitzt. Es wird sich nun darum handeln, die Chemie dieses Anhaloniums weiter aufzuklären und alsdann an die Untersuchung anderer Anhalonien zu gehen. Zu erforschen ist aber auch, in welcher Weise, für welche Zwecke und in welchem Umfange diese „Muscale Buttons" als Genussmittel gebraucht werden." Verfasser hofft, in nicht langer Zeit hierüber Aufklärung geben zu können. (**17**, 1888. Bd. XXIV; **19**, 1889. p. 131.).

Caesalpinaceae.

Acacia anthelmintica Baill. Die Rinde dieses in Abessynien wachsenden Baumes wird als neues Bandwurmmittel *(Moussena)* genannt. M. Thiel hat in derselben einen saponinähnlichen Stoff aufgefunden. Die gepulverte Rinde wird in Dosen von 40 bis 60 g allein oder mit Honig oder Milch gemischt, verabreicht und soll wirksamer sein und angenehmer schmecken als Kousso. Die Abessynier mischen dieses Pulver mit Mehl und backen Brot daraus, welches mit Butter oder Honig Morgens 3 Stunden vor der Mahlzeit genossen wird. Am anderen Tag geht dann gewöhnlich der Bandwurm in Stücken ab. Anstatt des Pulvers kann auch ein Aufguss von 30 g der Rinde verabreicht werden. (**75**, XIX. 1889. p. 67; **91**, 1889. p. 701; **92**, 1889. p. 418; **134**, 1889. p. 92; **19**, XXVII. p. 470; **36**, 1889. p. 168; **133**, 1889. p. 408.)

Th. Husemann macht darauf aufmerksam, dass das Mittel nicht neu, vielmehr bereits seit 50 Jahren in Deutschland bekannt und unter dem Namen Cortex Musana oder Busana von Buchner (N. Rep. VII. 346.) beschrieben worden ist. (**134**, 1889. p. 172.)

Acacia arabica. Als neues *Verfälschungsmittel* des gepulverten *arabischen Gummis* fand J. H. Wilson Reisstärke, welche zu 15% dem Gummi beigemengt war. (**91**, 1889. No. 988. S. 964; **134**, 1889. p. 449; **36**, 1889. p. 485; **92**, 1889. p. 545.)

Kirschgummi und Tischlerleim hat F. Stokowetzky auf ihre Fähigkeit, das arabische Gummi bei Bereitung von Emulsionen zu ersetzen, geprüft. Die Ergebnisse führten zu keinem befriedigenden Resultat. (**133**, 1889. No. 6; **134**, 1889. p. 176.)

Ueber die *Bildung des Gummis* siehe **36**, 1889. p. 513.

Von den *ostindischen Gummisorten Amrad (ostindisches, glasiges und mattes), Umrawatti und Ghatti* giebt J. Holfert eine ausführliche Beschreibung, auf welche an dieser Stelle nicht

Digitized by Google

näher eingegangen werden kann, da schon der Jahresber. 1888. p. 35 u. f. über diese Gummisorten und deren Eigenschaften und Abstammung berichtete. Die von Holfert sowie von Mander angegebenen Reactionen der einzelnen Gummisorten mögen hier noch Platz finden.

	Borax.	Bleisubacetat.	Ammonoxalat.	Alkohol.	Eisenchlorid.	Neutrales Bleiacetat.	Sublimat.
Kordofan-Gummi (Gehe)	keine Veränderung.	dicker weisser Niederschlag.	schwacher Niederschlag.	starker Niederschlag.	dunkle Färbung.	keine Veränderung.	keine Veränderung.
Amrad (Gehe)	keine Veränderung.	schwache Trübung.	schwacher Niederschlag.	starker Niederschlag.	dunkle Färbung.	keine Veränderung.	keine Veränderung.
Glasiges Amrad	gelatinirt.	schwacher Niederschlag.	fester Niederschlag.	fester Niederschlag.	braune Färbung.	—	—
Ostindisches Amrad . . .	gelatinirt nicht.	dicker opaker Niederschlag.	schwacher Niederschlag.	starker Niederschlag.	dunkle Färbung.	—	—
Mattes Amrad	—	dicker opaker Niederschlag.	dichter derber Niederschlag.	dichter derber Niederschlag.	dichter derber Niederschlag weiss.	schwacher Niederschlag.	schwacher Niederschlag.
Umrawatti . .	gelatinirt.	keine Veränderung.	Niederschlag.	Niederschlag.	dunkle Färbung.	keine Veränderung.	—
Ghatti	coagulirt.	Niederschlag.	schwache Trübung.	Niederschlag.	—	—	—

(**36**, 1889. p. 37; **101**, 1889. p. 69.)

Sur les sortes de gommes devant remplacer la gomme arabique. Mittheilung in **116**, 1889. p. 90.

Acacia Catechu. Von Lewin werden drei Arten Catechu unterschieden: 1. Das wässerige Extract aus dem Kernholze von Acacia Catechu; 2. Das in würfelförmigen Stücken vorkommende Extract aus Uncaria Gambir; 3. Das wässerige Extract aus den Nüssen von Areca Catechu. Letzteres kommt nicht zur Ausfuhr, ist aber der Gegenstand eines lebhaften Localhandels. Zwei Sorten existiren davon: 1. Guttacamboo, auch Kanser und Krabcutta genannt, und 2. Cashcuttie. (**36**, 1889. p. 374.)

Die Untersuchungen von H. Trimble über *Catechu-Handelssorten,* von Acacia Catechu und Uncaria Gambir stammend, sind

Digitized by Google

im Jahresbericht 1888. p. 34 veröffentlicht (s. auch **91**, 3. Ser. No. 956. p. 307; **19**, XXVII. p. 44.). Verf. fand hierbei bekanntlich, dass Gambir von beiden an medicinisch wirksamen Substanzen im Durchschnitt das reichere und daher werthvollere Catechu sei.

E. St. Reider hat 18 Proben *Catechu des amerikanischen Handels* untersucht, indem er die Feuchtigkeit, die Asche und den Catechingehalt bestimmte. Dieselben ergaben ausserordentlich bedeutende Schwankungen. Einen Catechingehalt von über 10 % (16,50) gab nur eine Sorte, ein solcher von über 5 % (5,20, resp. 5,40, resp. 7,20) fand sich in 3 Sorten, zwischen 4 und 5 % ebenfalls in 3 Sorten, die meisten enthielten 2—4 %, 3 sogar nur 1—2 %. Der Aschengehalt schwankte zwischen 1,67 und 19,61, die Feuchtigkeit zwischen 8 und 15,13 %. Eisen war constant spurweise, in einzelnen beträchtlich, Thonerde in einzelnen Sorten in Spuren vorhanden. Man wird die Thonerde wohl kaum als normalen Bestandtheil irgend einer Catechusorte ansehen dürfen, da keine derselben einer Familie angehört, in welcher Aluminium sich als normaler Bestandtheil in relativ bedeutenderen Mengen vorfindet. (**6**, 1889. p. 165; **134**, 1889. p. 324; **19**, XXVII. p. 572.)

Acacia dealbata Link. Wie Naudin mittheilt, soll ein in seinem Garten zu Collioure befindliches Exemplar dieses in Australien als Silver wattle bekannten Baumes reichliche Gummiausschwitzungen zeigen, während die in Südaustralien und Tasmanien sonst verbreitete Pflanze wild diese Eigenschaft nicht zeigt. Er glaubt, dass, wenn die von Beyerinck aufgestellte Theorie sich bewahrheitet, dass die Gummibildung einem Ferment zuzuschreiben sei, welches von einem Pilze herrühre, auch die wilden Bäume gummikrank gemacht werden könnten. Der Erfolg dürfte ein ausserordentlich lohnender sein, falls, wie Cloez behauptet, das Gummi wirklich mit arabischem Gummi identisch und einem Cordofangummi gleichwerthig sein sollte. Naudin möchte den Baum in Algier im Grossen cultivirt wissen. (Rép. de Ph. 1889. p. 244; **134**, 1889. p. 447; **36**, 1889. p. 513; **51**, 1889. p. 359.)

Copaifera Gorshiana. Ueber die *Stammpflanze des Inhambane-Copals* bringt „Kew Bulletin" einen Bericht. Samen hiervon wurden im Februar 1886 in Kew mit Erfolg gesteckt; daraufhin wurde die Pflanze nach Singapore, Jamaika, Trinidad, Demerara, Tropisch-Australien und Dominika eingeführt. Copaifera Gorshiana liefert nicht nur wohlriechenden Copal, sondern auch vorzügliches Bauholz. Die Wälder von Copaifera Gorshiana sind in der Heimath ausserordentlich gross und ausgedehnt; die Stämme überragen andere Bäume bedeutend. (**91**, (3) 1888. No. 966; **19**, XXVII. p. 235; **134**, 1889. p. 51; **133**, 1889. p. 218.)

Copaifera officinalis. Beach hat mit *Copaiva-Balsam,* welchen er äusserlich auf Wunden mittels Charpie anwandte, sehr gute Erfolge erzielt, besonders bei schwer granulirenden Wundflächen, welche nach Application des Balsams schnell granulirten. Der Bal-

Digitized by Google

sam hat noch den Vorzug, dass er den übelriechenden Eiter desodorirt. (**103**, Vol. XIII. 1889. p. 632; **19**, 1889. p. 1052.)

Caesalpinia brevifolia (Balsamocarpon brevifolium). Ueber die Bestandtheile der Pflanze siehe **51**, 1889. p. 129; auch Jahresber. 1887. p. 53.

Cassia occidentalis. Ueber *Negerkaffee* (Congo-, Mogdad-Kaffee) siehe Nahrungs- und Genussmittel.

Cassia angustifolia. Die *Verfälschungen der Sennesblätter*, soweit sie in den Blättern von Cynanchum Arghel, Coriaria myrtifolia und Buccoblättern besteht, hat Ch. Heisch auf chemischem Wege zu ermitteln versucht. Aufgüsse der Blätter von Coriaria myrtifolia geben mit Gelatine, Quecksilberchlorid, Brechweinstein Niederschläge und werden durch Eisensalze dunkelblau gefärbt, während Sennainfuse diese Reactionen nicht geben. Zum Nachweis beigemengter extrahirter Sennesblätter genügt die Bestimmung des Aschen- und Extractgehaltes. Um den Werthgehalt verschiedener Handelssorten zu bestimmen, hat Verfasser sowohl ganze als auch gepulverte Sennesblätter analysirt und die Resultate seiner Untersuchungen in folgender Tabelle zusammengestellt. Bestimmt wurde der Aschengehalt, und dann die Mengenverhältnisse der in Wasser und Salzsäure löslichen sowie der in beiden Flüssigkeiten unlöslichen Stoffe ermittelt.

Sorte und Ursprung der Senna.	Aschengehalt	Löslich in Wasser	Löslich in HCl	Unlöslich	Alkalien
1. Tinnevelly No. 1	11,48	2,4	8,86	0,20	1,16
2. desgl., gepulv.	11,22	2,31	8,77	0,10	1,14
3. Alexandr. gepulv. No. 1	11,69	2,35	7,86	1,49	0,84
4. Alexandr. v. Allen und Hanbury	12,36	2,96	9,02	0,38	1,54
5. desgl. gepulv.	12,54	3,18	9,12	0,24	1,76
6. Pulv. v. Allen u. Hanbury . . .	13,98	1,22	11,91	0,85	1,69
7. Bukublätter . .	6,02	2,73	3,25	0,07	1,47

(**75**, 1889. T. 19 p. 110; **19**, XXVII. p. 428; **36**, 1889. p. 313.)

Folliculi Sennae werden von neuem als unschädliches, aber sicher wirkendes Abführmittel von Macfarlane empfohlen. Macfarlane fand bei Anwendung der Droge bessere Wirkung, als sie durch Cascara sagrada hervorgerufen wird, und empfiehlt als Dosis für Erwachsene 6 bis 12, für Kinder und Greise 3 bis 6 Folliculi, welche am besten mit kaltem Wasser infundirt werden. Er gab das Fluidextract der Droge in einer Dosis von 2 g bis 4 g in einem Weinglas voll kalten Wassers vor dem Schlafengehen. Die Folliculi Sennae besitzen keinen unangenehmen Ge-

Digitized by Google

schmack und wirken sicher. (**103**, 1889. 625; **134**, 1889. p. 591; **133**, 1889. p. 646; **36**, 1889. p. 680; **19**, XXVII. p. 1100.)

Nach Salmon enthalten die Folliculi reichlicher purgirendes Princip als die Blätter, dagegen fehlt ihnen das Harz und ätherische Oel, welche wesentlich den unangenehmen Geruch und Geschmack der Sennesblätteraufgüsse und das nach letzterem auftretende Leibschneiden bedingen. Von dem aus einem kalt bereiteten Aufgusse dargestellten Fluidextract sind 2,0—8,0 als zweckmässige Gabe anzusehen. Die Folliculi Sennae bestehen aus den beiden Klappen des Carpellblattes und tragen etwa ½ Dutzend durch einen Funiculus an die randständigen Placenten angeheftete Samen. Von den drei Schichten, aus denen dieselben bestehen, zeigt die äussere reichliche Stomata, die darauf folgende Schicht, aus von Gefässen durchsetztem Parenchym bestehend, enthält das active Princip; letzteres fehlt in der inneren faserigen Schicht vollständig. (**91**, 1889. (3) p. 281; **134**, 1889. p. 735.)

Krameria triandra. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwickelung als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare* giebt J. Holfert (s. p. 2). Junge Wurzeln frischerPflanzen waren leider nicht zu beschaffen. Die jüngsten Wurzeln, welche in der Droge aufgefunden werden konnten, waren 1 mm stark und schienen triarch zu sein. Aus dem Umstande, dass ausserhalb des Holzkörpers alle Zellreihen ausser der innersten, welche übrigens auch Stärke führt und als Pericambium anzusehen ist, gegen Schwefelsäure resistent bleiben, zieht Verf. den Schluss, dass die primäre Rinde abgeworfen worden sei. (**19**, XXVII. p. 495.)

Capparidaceae.

Capparis oleoïdes (C. coriacea). Eine instructive Abbildung eines Zweiges der Stammpflanze der als Antipilepticum empfohlenen Droge bringt Drugg. Bull. 1889. No. 2. p. 41.

Caryophyllaceae.

Herniaria glabra et H. hirsuta. Das in die neue österreichische Pharmakopoe (Ed. VII.) aufgenommene sog. Bruchkraut haben L. Barth und J. Herzig auf die wirksamen Bestandtheile untersucht und gefunden, dass der alkoholische Auszug der Herniaria ausser verschiedenen Extractivstoffen *Herniarin* (0,2 %) und ein dem Saponin sowohl in seinen Eigenschaften wie in seiner toxischen Wirkung ähnliches Glykosid enthält. Der Herniarin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$ und bildet farblose, bei 117—118° schmelzende Krystalle, welche in reinem Zustande unter gewöhnlichen Umständen nahezu geruchlos sind, beim Schütteln mit Wasser jedoch oder beim Erwärmen auf 100° kumarinartig riechen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigte blauviolette Fluorescenz, diejenige in Kalilauge fluorescirte nicht, aus der letzteren konnte das Herniarin durch verdünnte Säuren wieder un-

Digitized by Google

verändert abgeschieden werden. Herniarin ist der Methyläther des Umbelliferons, welcher von Tiemann und Reimer bereits synthetisch dargestellt worden ist. — Das Glykosid giebt bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz, welche Verfasser deshalb *Oxysapogenin* nennen. Dasselbe hat die Formel $C_{14}H_{22}O_3$. (**84**, 1889. 161; **92**, 1889. 436; **19**, 1889. 653; **36**, 1889. 513; **134**, 1889. 366.)

Caprifoliaceae.

Sambucus nigra. Die Rinde mit Wasser abgekocht, wirkt (5:50 theelöffelweise) nach Bastoki-Jassy brechenerregend, welche Eigenschaft die Verwendung der Rinde in Nothfällen bei Behandlung von Kroup angezeigt erscheinen lässt. (**134**, 1889. p. 579; **19**, 1889. p. 809.)

Symphoricarpus vulgaris, unserem S. racemosa sehr ähnlich und in den Vereinigten Staaten verbreitet, wird als neues alterirendes und harntreibendes Mittel von Newton empfohlen. Die Pflanze bildet einen niedrigen Strauch mit eirunden, selten über 1 Zoll langen Blättern. Die wirksamen Bestandtheile sind in den Zweigen enthalten und können denselben durch Wasser oder verd. Weingeist entzogen werden. (**19**, 1889. No. 979; **134**, 1889. p. 323; **19**, XXVII. p. 522; **36**, 1889. p. 469.)

Celastraceae.

Evonymus atropurpurea. Von den Concentrationen oder Resinoïden dieser Pflanze ist eine grüne und eine braune Sorte *Evonymin* (nicht zu verwechseln mit dem Glykosid Evonymin) im Handel; die braune soll aus der Wurzelrinde, die grüne aus den Zweigrinden von Evonymus atropurpurea bereitet sein. W. T. Jones berichtet über mehrere von ihm untersuchte Evonyminsorten im Folgenden: Grünes Evonymin: in Spiritus löslich 12 %, in Wasser löslich 36 %, Asche 49,1 %; die Zusätze bestanden aus Thonerde, Berliner Blau, Kaliumsulfat und Milchzucker. — Braunes Evonymin: in Spiritus löslich 22,5 %, in Wasser löslich 31 %; Asche 11,7 %; die Zusätze bestanden aus Thonerde, Pflanzenpulver und Milchzucker. — Alle diese Thatsachen zeigen, wie wenig verlässlich diese „Concentrationen" und wie wichtig ihre Prüfung mittelst des Mikroskops ist. (**91**, 1889. No. 971. p. 617; **134**, 1889. p. 115; **19**, XXVII. p. 425; **99**, 1889. p. 305.)

Weiterhin wird über eine *Evonyminsorte* berichtet, welche mit 50 % Lykopodium verfälscht war; letzteres war auch der Grund des Vorhandenseins von fettem Oel in der fraglichen Sorte. Das so verfälschte Evonymin gab nur 2 % Asche, in welcher Kalk und Spuren von Eisen gefunden wurde. (**91**, 1889. No. 977; **19**, XXVII. p. 518.)

Frank V. Cassaday untersuchte die *Wurzelrinde von Evonymus atropurpurea* zur Feststellung des Gehaltes an wirksamen Principien. Zieht man die Droge zuerst mit Aether aus, so er-

Digitized by Google

hält man die Evonsäure, dann mit Alkohol, so gewinnt man das Evonymin. Verf. erhielt: 1,30 flüchtiges Oel und Wachs, 1,48 Evonsäure und Harz, 2,16 Evonymin und Harz, 1,50 Schleim, 5,53 Dextrin 1,88 Saccharose, 8,34 Albuminoide und Pektinstoffe, 1,20 Calciumoxalat, 6,66 Farbstoffe u. s. w. (bei der Behandlung mit Chlorwasser), 11,65 Asche, 9,25 Feuchtigkeit, 49,05 % Cellulose, Lignin, Verlust. (**6**, 1889. p. 204; **19**, XXVII. p. 862.)

Auch Naylor und Chaplin bringen eine neueAnalyse der Wurzelrinde von E. atropurpurea, welche zwar bezüglich des activen Princips dieser Droge nichts Besonderes bietet, aber hinsichtlich einiger nebensächlicher Stoffe Besonderheiten und Abweichungen von den früher durch Wenzell (1862) erhaltenen Resultaten zeigt. An Stelle von Asparagin fanden Naylor und Chaplin Atropurpurin, statt eines Weichharzes bitteren Extractivstoff, statt freier Fettsäure ein krystallisirendes Harz, statt eines in Aether unlöslichen ein darin lösliches braunes Harz, und ausserdem eine scharfe Substanz, welche Wenzell nicht angiebt. Das Evonymin des amerikanischen Handels wird übrigens nicht aus der Wurzel-, sondern aus der Stammrinde von Evonymus atropurpurea gewonnen. Das als Herzgift wirkende Glykosid Evonymin scheint in der Wurzelrinde in weit geringeren Mengen als in der Stammrinde vorhanden zu sein. (**91**, 1889. 273; **134**, 1889. pp. 575. 736. 774; **92**, 1889. 934.)

Cistaceae.

Cistus. Ladanum und Laudanum; ein Beitrag zur Geschichte der Arzneimittel von Th. Husemann. Verf. hat bei der grossen Wichtigkeit, welche das Laudanum in seiner gegenwärtigen Bedeutung besitzt, sowohl die Geschichte desselben als diejenige des Harzes, mit dem es eine so überaus ähnliche Benennung hat, von ihren Anfängen bis zur Gegenwart in allen ihren Einzelheiten verfolgt und glaubt, dass das Studium ihn zu Ergebnissen geleitet hat, welche eine definitive Entscheidung der etymologischen Streitfrage ermöglichen. Der in erster Reihe sich dabei ergebende Hauptsatz ist der, dass Laudanum eine im Mittelalter und zu der Zeit des Paracelsus höchst gebräuchliche Nebenform für Ladanum war, die in gewissen Schriftstellern ganz ausschliesslich angewendet wird, aber sich keineswegs auf Italien oder jene Gegenden, in denen „laudano“ für „ladano“ gebräuchlich war, ja nicht einmal auf die Schriften in lateinischer Sprache, die ja für gelehrte Arbeiten damals fast ausschliesslich gebraucht wurde, beschränkte. (**19**, XXVII. pp. 1075 und 1105.)

Clusiaceae.

Calophyllum Inophyllum L. Die Samen dieses Baumes bestehen nach D. Hooper aus zwei weissen hemisphärischen Cotyledonen und liefern in getrocknetem Zustande 68 % fettes Oel, welches gegen Brandwunden und hier und da auch zur Herstellung von Firnissen und Seife dient. In der Medicin wird das Oel

Digitized by Google

gegen Rheumatismus und verschiedene Hautkrankheiten angewendet. Das Oel besitzt nach Lépine eine grünlich-gelbe Farbe, schmeckt bitter und aromatisch, hat ein spez. Gewicht von 0,942 und wird bei + 5° C. fest, nach Hooper dagegen beginnt es bei + 19° C. zu erstarren und ist bei + 16° vollständig fest bei einem spec. Gewicht von 0,9315. Die Verseifungszahl betrug 285. Es enthielt 90,85 % unlösliche Fettsäuren von 37,6° Schmelzpunkt und 0,9237 spec. Gew. bei 16°. Der Schmelzpunkt der flüchtigen Fettsäure betrug 58°. Alkohol entzieht dem Oel den grünen Farbstoff und ein bitter schmeckendes, steinkleeartig riechendes Extract, das etwa 7 % ausmacht, sich mit Orangefarbe in verdünnten Alkalien fast ganz und in Chloroform und Aether vollkommen lösst. Cumarinkrystalle konnten daraus nicht dargestellt werden. Hooper kommt nach seinen Untersuchungen zu dem Schlusse, dass das Oel eine Mittelstellung zwischen trocknendem und nicht trocknendem Oel einnehme, und zwar in gewissen Beziehungen stehe zur Gruppe, welcher das Baumwollensamenöl angehört. (**91**, 1889. No. 967. p. 525; **134**, 1889. No. 15. p. 119; **19**, 1889. p. 235; **92**, 1889. p. 122; **36**, 1889. p. 219; **124**, 1889. p. 108.) S. auch Jahresber. 1888. p. 41.

Colchicaceae.

Veratrum album. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare* giebt J. Holfert (s. p 2.) Die Wurzeln dieser Pflanze sind sehr reichstrahlig. Eine junge Wurzel zeigt neun Gefässbündel, in welchen die Weite der Erstlinge 5 bis 10 μ, die der Spätlinge 24 bis 50 μ beträgt. Im Centrum liegt ein vielzelliges Libriformbündel. Die Gefässe sind von Tracheïden umgeben. Die Wandungen der Endodermis sind einseitig, hufeisenförmig verdickt. Vor jedem der neun Gefässstrahlen befinden sich je ein bis zwei unverdickte Durchlassstellen. Die Rinde besteht aus dünnwandigen Parenchymzellen. Gegen die Peripherie sind durch Zerreissung der Zellwände grosse Lücken entstanden, welche bis zur drittäussersten Zellreihe reichen. Die drei äussersten sind wiederum unversehrt erhalten und von der einzellreihigen verkorkten Epidermis umgeben. (**19**, XXVII. p. 506.)

Garcinia Morella. Als einen bisher nicht aufgeführten *Bestandtheil des Gutti* fand G. H. Hurst ein Wachs. Die Guttitorte enthielt in Procenten 2,5 Wasser, 1,5 Salze, 66,05 in Aether lösliches Harz, 4,31 Wachs und 26,03 Gummi. Das Harz weicht vom Gummiguttgelb dadurch ab, dass es bei 75—80° schmilzt und keine purgirende Wirkung zeigte. Das durch Alkohol ausgezogene Wachs ist eine bräunliche Masse von wachsartigem Aussehen, schwach bitterem Geschmack und Nachgeschmack und schwach abführender Wirkung. Durch Natronlauge wird es verseift. Das bräunliche, durchsichtige Gummi besitzt süsslichen Geschmack und schwach klebende Eigenschaften. Seine opalisirende wässerige Lösung wird durch Quecksilberchlorid oder Bleiacetat oder

Digitized by Google

Alkohol nicht gefällt. Verdünnte Säuren heben die Opalescenz auf, die Lösung wird klar. Durch Einwirkung conc. Salpetersäure entsteht Schleimsäure, aber keine Oxalsäure. Das Gummi reducirt die Fehling'sche Lösung nur schwach, nach dem Kochen seiner Lösung mit verdünnten Säuren aber erheblich stärker. (**91**, 1889. (3) p. 761; **134**, 1889. p. 264 u. 314; **36**, 1889. p. 513; **92**, 1889. p. 435.)

Behufs *Feststellung des Alkaloïdgehalts der Nieswurzel* werden nach A. Kremel 5 g der gepulverten Wurzel in einem Extractionsapparate mit ca. 50 cc einer aus gleichen Theilen Chloroform und absolutem Alkohol bestehenden Mischung erschöpft. Die Extractionsflüssigkeit wird hierauf in einem Scheidetrichter mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, die saure Flüssigkeit gesammelt, wenn nöthig filtrirt, hierauf abermals in einen Scheidetrichter gebracht, mit Kalilauge alkalisch gemacht und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird schliesslich in einem geradwandigen, tarirten Schälchen gesammelt, verdunsten gelassen, endlich bei 100° getrocknet und gewogen. Man erhält solcher Art aus guter Wurzel 1,3 bis 1,5 Gesammtalkaloïde (Jervin und Veratroidin) in Form von weissen Schuppen und mikroskopischen Prismen. (**92**, 1889. 227; **19**, XXVII. p. 511; **36**, 1889. p. 322; **134**, 1889. p. 291; **51**, 1889. p. 185.)

Compositae.

Ueber die *Gegenwart von Inulin in den Blüthenköpfchen gewisser Compositen* berichtet Daniel. Darnach ist das Inulin ausser in den Wurzeln und Knollen einer grossen Zahl von Compositen (Inula Helenium, Taraxacum officinale, Helianthus tuberosus etc.) sowie einiger verwandter Familien auch noch in grosser Menge in den Hüll- oder Involucralblättern, in dem Blüthenboden (Receptaculum) und selbst in den Samen zahlreicher Compositen vorhanden, namentlich in allen, die der Gruppe der Cynarocephalen angehören. (**36**, 1889. p. 553; **133**, 1889. p. 618.)

Ageratum mexicanum. Eine *neue Cumarinpflanze*; von H. Molisch und S. Zeisel. (**124**, 1889. p. 1; **92**, 1889. 90; s. auch Jahresber. 1888. p. 42.)

Anthemis nobilis. In den Blüthen fand Ella Ammermann ein weisses, bei 130° schmelzendes krystallinisches Wachs und einen krystallinischen, in das ätherische und alkoholische Extract übergehenden, in Chloroform löslichen glykosidartigen Stoff, dessen wässerige Lösung beim Kochen mit Salzsäure sich trübt, honigartigen Geruch annimmt und Fehling'sche Lösung reducirt. (**6**, 1889. p. 69; **19**, XXVII. p. 523; **134**, 1889. p. 172.)

Arnica montana. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* giebt J. Holfert als Beitrag zur Charakteristik der Wurzel in pharmakognostischer Hinsicht. (**19**, XXVII. p. 489.)

Chrysanthemum cinnerariaefolium. G. M. Beringer berichtet

Digitized by Google

über eine *Verfälschung des Insektenpulvers mit dem ungarischen Gänseblümchen (Leucanthemum vulgare),* von welchem ganze Ballen als Insektenpulver nach New-York eingeführt waren. Bei oberflächlicher Besichtigung gleichen dieselben in Grösse und allgemeinem Habitus den dalmatinischen Insektenpulverblüthen. Das ungarische Gänseblümchen unterscheidet sich von den echten Pyrethrumblüthen durch die orangegelben Scheibenblüthen, durch ein auffallend dunkles Receptaculum und durch Abwesenheit von Behaarung und Pappus. Der Geruch ist weniger scharf als bei den echten Insektenpulverblüthen und ähnelt dem der Matricaria. Das Pulver ist etwas dunkler als das echte dalmatinische und übt auf Fliegen keine insekticide Wirkung aus. Bei der chemischen Untersuchung erhielt Verf. aus den Blüthen von Chr. cinnerariaefolium 2,49 Petroleumätherextract, 2,85 Aetherextract, 6,57 alkohol. Extract, 16,70 wässerig. Extract und 6,50 % Asche, dagegen 3,37 Petrolätherextract, 2,68 Aetherextract, 9,45 alkohol. Extract, 13,43 wässerig. Extract und 9,30 % Asche aus den Blüthen von Leucanthemum vulgare. (6, 1889. p. 1; **19**, XXVII. p. 332; **36**, 1889. p. 295; **133**, 1889. p. 316; **99**, 1889. p. 150; **92**, 1889. p. 418.)

Weitere Unterscheidungsmerkmale zwischen beiden Blüthenarten geben Hüllkelch und Blüthenboden; ersterer ist bei Leucanthemum infolge der tiefen Insertion des Stiels unten deutlich konkav, während sich bei Chrysanthemum keine Depression findet; der Blüthenboden ist bei ersterer fast kuglig, konvex, von sehr dunkler Farbe, bei letzterer klein, konisch, nackt, hell graugrün. Endlich fehlt den Achaenien, die bei Chrysanthemum cinnerariaefolium einen häutigen Pappus haben, dieser bei Leucanthemum, wo nur ein schwacher Rand hervortritt. Auch der bei Chrysanthemum vorhandene, bei Leucanthemum fehlende Flaum an den Strahlenblüthen kann zur Unterscheidung herangezogen werden. Der Ansicht Beringers, dass es sich um absichtliche Verfälschung des Dalmatiner Insektenpulvers handelt, kann Th. Husemann übrigens nicht beipflichten, da Leucanthemum vulgare beispielsweise in Bosnien den nämlichen Ruf besitzt wie in Dalmatien die Blüthenköpfchen von Chr. cinnerariaefolium. (**134**, 1889. No. 15. p. 118; **101**, 1889. p. 92; **99**, 1889. p. 193.)

Im Gegensatz hierzu führen Caesar und Loretz aus, dass die Blüthen von L. vulgare lediglich Verfälschungszwecken dienen; dieselben sind völlig unwirksam gegen Insekten und können im Dalmatiner Pulver schon durch den Geruch erkannt werden. (**134**, 1889. p. 396; **99**, 1889. p. 569.)

H. Unger bestätigt diese Angaben und findet ferner auch die Qualität und die Quantität der Asche abweichend. So lieferten ganze Blüthen von Flor. Chrysanthem. Leucanth. 8,03 % schwach manganhaltige Asche, im Pulver derselben Blüthen wurden 10,106 und 10,15 % schwach manganhaltige Asche gefunden. Der Wassergehalt beträgt 10,85 % bei 100° getrocknet und berechnet sich demnach auf wasserfreie Substanz = 11,38 % Asche. Unzerkleinerte Dalmatiner Blüthen von Chrysanth. cinnerariaefol. geben

Digitized by Google

im Durchnitt auf wasserfreie Substanz bezogen nach Unger 6,93 % und reines Insektenpulver 6,944 % Asche. (**134**, 1889. p. 552; **36**, 1889. p. 688.)

Ueber die von W. Kirkby gegebene Beschreibung der Blüthen von Chr. cinnerariaefolium (der Stammpflanze des Dalmatiner Insektenpulvers) und von Chr. Pyrethrum roseum (des persischen Insektenpulvers) s. Jahresber. 1888. p. 43; ausserdem **19**, XXVII. p. 42.

Des Weiteren giebt Jos. Schrenk anatomische *Merkmale zur Unterscheidung des Dalmatiner wie des persischen Insektenpulvers von deren Verfälschungen*. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes soll über die Arbeit hier des Näheren berichtet werden. Nach Schrenk bestehen die Rippen an den Blüthenstielen von Chrysanthemum cinnerariaefolium aus Collenchym, welches den Bast und das Holzgewebe der fibrovasculären Bündel an Masse übertrifft. Ein zu reichliches Vorkommen der Collenchymzellen deutet übrigens offenbar auf einen reichlichen Gehalt von zerkleinerten Stielen hin. In Pyrethrum roseum sind auch die Vertiefungen zwischen den Erhabenheiten mit einer Lage Collenchymzellen bekleidet, die somit einen geschlossenen Ring an der Peripherie des Querschnitts bilden. Die Schuppen der Blüthenhülle sind bei Chrysanthemum cinnerariaefolium constant an der Aussenfläche, über und zu beiden Seiten der Mittelnerven, von einer zusammenhängenden Lage von Sklerenchymzellen bekleidet, von denen viele verlängert, an beiden Seiten abgeschrägt oder zugespitzt und nach Art der Prosenchymzellen mit einander verbunden erscheinen. Solche dickwandige Zellen weist jedes Insektenpulver auf, doch sind sie weit massenhafter in persischem Insektenpulver, da der grösste Theil der sehr straffen, grünen Hüllschuppen von Pyrethrum roseum mit Ausnahme des dunkelbraunen Randes aus Sklerenchymzellen bestehen. Im Gegensatze zu der Angabe von Unger, dass Chrysanthemum cinnerariaefolium glatt sei, hat Schrenk die Theile der Pflanze constant behaart gefunden, was möglicherweise sich dadurch erklärt, dass die wilde Pflanze ursprünglich glatt ist, denn das dalmatinische Insektenpulver stammt insgesammt von cultivirten Pflanzen. Grade in der Beschaffenheit der Haare glaubt Schrenk ein Kriterium für die Unterscheidung echten und unechten Pulvers gefunden zu haben. Die charakteristischen Haare finden sich an der Aussenfläche und an den häutigen Rändern der Schuppen. Sie bestehen aus einer langen Zelle mit verdünnten Enden, die horizontal auf einem Stiele aus 1—3 von der Epidermis ausgehenden Zellen besteht. Die Endzelle ist in verschiedenen Weisen gekrümmt, oft mit einem Haken versehen, so dass oft an den äussersten Schuppen eine filzartige Schicht sich bildet. Die Insertion des Stieles des Trichoms variirt. Es handelt sich nicht um Drüsenhaare, wie solche an den Blüthen sich finden. Persisches Insektenpulver hat nur wenig Haare, die sich besonders da finden, wo sich der Stiel zum Receptaculum erweitert; einige sehr zerstreute Haare finden sich auch in der

Digitized by Google

Mittelrippe an der Spitze der Schuppe. Ihre Gestalt ist dieselbe wie bei der dalmatinischen Pflanze, nur ist die Endzelle länger. Die Seltenheit solcher Trichome und der Reichthum an Sklerenchymzellen charakterisirt das persische Insektenpulver. Vollständig fehlen diese Haare bei Leucanthemum vulgare (s. oben). Dagegen bietet diese an den Schuppen einfache, gestreckte Trichome aus 4—10 Zellen, mit einer (häufig abgestossenen) grossen, angeschwollenen Endzelle. Auch kommen Drüsenhaare an den Schuppen vor, aus 10—12 Zellen bestehend, welche ein kugliges Köpfchen bilden, das von einem kurzen Stiele getragen wird. Weder die Blumenblätter noch die Pollenkörner können zur Unterscheidung dienen. In Bezug auf erstere betont Schrenk das Vorkommen der Stomata an den Randblüthen von Chrysanthemum cinnerariaefolium, in Bezug auf den Pollen, dass die Körner nicht vollkommen kuglig sind und drei deutliche Depressionen zeigen. Das Insektenpulver aus den Blüthen von in Kalifornien gezogenem Chrysanthemum cinnerariaefolium zeigt keine Abweichung von echtem dalmatinischen. (**5**, 1889. p. 42; **134**, 1889. p. 263; **36**, 1889. p. 374.)

Das jetzt im Handel erschienene *„Insektenpulver fortior, mit 10 % Quillaya“* soll nach Prager Rundschau keineswegs stärker, sondern im günstigsten Falle um 10 % unwirksamer sein als reine Flores Pyrethri plv., da nach angestellten Versuchen feinst gepulverte Quillayarinde, stundenlang in geschlossenen Gefässen mit Fliegen und Schwaben geschüttelt, diesen keinerlei ersichtliches Unbehagen verursachte. (**36**, 1889. p. 313.)

In chemischer Beziehung sei übrigens noch erwähnt, dass F. Marino Zuco eine neue Analyse des dalmatinischen Insektenpulvers ausgeführt hat, welche das Vorhandensein eines Paraffins und einer dem Cholesterin homologen Verbindung darthut, eine Entdeckung, die allerdings die Frage über den die Parasiten tödtende Wirkung bedingenden Stoff des Insektenpulvers wohl nicht berührt. (**57**, IX. 4. S. 189; **134**, 1889. p. 447.)

Ueber die *insektentödtende Wirksamkeit der Blüthen von Chr. cinnerariaefolium und ihre Ursachen sowie die Herstellung von Insektenpulver* berichten Caesar und Loretz in ihrem Handels-Berichte.

Cichorium Intybus. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwickelung als Beitrag zur Charakteristik der Wurzel* giebt J. Holfert (s. p. 2.) (**19**, XXVII. p. 491.)

Cynara Scolymus, die Garten-Artischoke, empfiehlt W. Lane als Tonicum und Diureticum. Besonders die diuretische Wirkung ist nach Lane zweifellos vorhanden; er verwendet eine aus den Blättern bereitete Tinctur und lässt hiervon dreimal im Tage ein Weingläschen voll nehmen. (**103**, 1889. No. 2; **19**, 1889. p. 523; **99**, 1889. p. 552.)

Dahlia Cavan. In den *Georginenknollen* hat Leitgeb *Asparagin* und *Tyrosin* nachgewiesen. (**124**, 1889. p. 44; **134**, 1889. p. 172.)

Digitized by Google

Grindelia robusta. Ueber den *anatomischen Bau der Pflanze* berichtet J. Beauvais. (**124**, 1889. p. 43.)

Hysteronica Baylahuen, ein chilenisches Volksmittel gegen Dysenterie, hat Baillé auch als Mittel bei Durchfällen sehr wirksam gefunden. Die Pflanze enthält ein braunes scharfes Harz und ätherisches Oel, dagegen kein Alkaloïd. Charakteristisch für die Pflanze ist die harzige, wohlriechende, gelbe Ausschwitzung, welche die gesammten Theile der Pflanze bedeckt und ihr ein eigenthümliches Aussehen giebt. (Répert. de Ph. 1889. p. 165; **134**, 1889. p. 323; **36**, 1889. p. 468; **51**, 1889. p. 301.)

Inula Helenium. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* giebt J. Holfert (s. p. 2) als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare. Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist tetrarch; daneben wird Pentarchie häufig angetroffen. Im Centrum liegt bereits ein sehr grosses secundäres Gefäss. Die primären Gefässe zeigen deutlich strahlige Anordnung und sind 4 bis 9 μ weit. Die secundären sind 16 bis 25 μ weit. Die Siebtheilbündel sind klein. Die Endodermis besteht aus etwas gestreckten dünnwandigen Zellen. Die Parenchymzellen der primären Rinde sind unregelmässig und von der einzellreihigen verkorkten Epidermis umgeben. Die primäre Rinde wird nicht abgeworfen. In späterem Stadium entstehen in derselben durch Zerreissen von Zellwandungen radial gestellte Lücken. — Eine 0,45 mm starke Nebenwurzel ist pentarch. In der Mitte liegt ein grosses centrales Gefäss. Im Uebrigen unterscheidet sie sich nicht von der oben beschriebenen jüngeren Wurzel. (**19**, XXVII. p. 490.)

Mikania Guaco. Guaco wird neuerdings von Butle in Form eines wässerigen Extractes als höchst wirksam bei trockenem Ekzem empfohlen. Während man gewohnt ist, unter Guaco die Stiele von Mikania Guaco zu erhalten, soll das von Butle empfohlene Extract von Aristolochia cymbifera stammen, welche Guibourt als Quelle der Guaco bezeichnet. Dem ist entgegenzuhalten, dass die mexikanische Pharmakopöe von 1884 ausdrücklich zwei Sorten von Guaco unterscheidet, nämlich den Guaco von Tabasco, welcher die Stiele und Blätter von Mikania Guaco H. B. K. darstellt, und den Guaco della Terra Caliente, welcher aus den Stielen von Aristolochia fragrantissima besteht. Butle giebt nun zwar die Beschreibung der letzteren Droge, bemerkt aber ausdrücklich, dass es sich um Guaco Tabasco handle; ein Widerspruch, welcher zunächst zu lösen wäre. — Es giebt übrigens noch andere Guacos; nach der Farmacopea mexicana sind die oben genannten Arten vielfacher Substitution unterworfen und zwar durch Guacos von Mikania- und Aristolochiaspecies. Während es wohl ziemlich gleichgültig ist, welche Mikaniaspecies Verwendung findet, ist dies bei den Aristolochien nicht von vornherein zu sagen, denn A. fragrantissima hat einen so überaus eigenthümlichen und starken Geruch, dass man das Vorhandensein besonderer Stoffe in derselben voraussetzen muss. Was Butle in seinem Guaco gefunden hat, nämlich eine harzartige Substanz, welche

Digitized by Google

Erbrechen und Mattigkeit bei Thieren erregt, sonst nichts, ist für die Erledigung der Frage wenig von Belang. (Nouv. Remèd. 1889. p. 460; **134**, 1889. p. 663.)

Mutisia viciaefolia Cav. Die Blüthen dieser, wie H. Rusby mittheilt, auf den höheren Abhängen der Anden von Chile bis Quito wachsenden Pflanze enthalten nach Sace neben 7 % Stärke, 0,44 % Dextrin u. s. w. 2,4 % eines bitteren Extractivstoffes, welchem die Wirkung der Droge zuzuschreiben ist. Perreira's Promotionsschrift behandelt die physiologische Wirkung der Pflanze, wonach sie bei Herzaffectionen, Hysterie und Epilepsie angezeigt ist. Besondere Dienste soll sie gegen die bei Ueberanstrengung im luftverdünnten Raume höherer Regionen auftretende Herzschwäche leisten. M. campanulata ist die nächstverwandte der bekannten 36 Mutisia-Species und soll ähnliche Wirkung haben. M. viciaefolia hat gefiederte Blätter, mit einer Ranke versehen, ähnlich den Wickenblättern. Die Pflanze liebt es, sich an dornigen Sträuchen auf sonnigen Abhängen emporzuranken. Eine Hülle rauher Deckblättchen von braun-grüner Farbe umschliesst das Blüthenköpfchen. Die scharlachrothen, bisweilen gelben Randblüthen umgeben einreihig die gelblichen Scheibenblüthen. (The Drugg. Bullet. 1888. p. 368; **36**, 1889. p. 129; **133**, 1889. p. 219; **19**, XXVII. p. 235; **51**, 1889. p. 160.)

Senecio canicida, in Mexiko einheimisch, findet innerlich als schweisstreibendes Mittel Anwendung und äusserlich bei Geschwüren des Rachens und bei Hautkrankheiten. Das wirksame Princip ist in grösserer Menge in der Wurzel als in den Blättern enthalten. Die *physiologische Wirkung* der Pflanze studierte M. Debière. Drei Vergiftungsstadien wurden bei Anwendung der Droge beobachtet: 1. eine Periode der Erregung, 2. der Ruhe und 3. eine Krampfperiode. Die Temperatur steigt und bleibt hoch, bis der Tod des Thieres eintritt durch Respirationsparalyse. Die Pupille des Auges erweitert sich, das Blut wird schwarz und flüssig. Das Gift der Senecio canicida ruft ferner tetanische Symptome hervor, ähnlich denen des Strychnins; es unterscheidet sich von letzterem jedoch dadurch, dass es die Reflexerregbarkeit herabsetzt. (**103**, 1889. No. 4; **98**, 1888. 13; **19**, 1888. pp. 130 u. 717.)

Taraxacum officinale. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* giebt J. Holfert als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare. Eine 0,12 mm starke Nebenwurzel ist diarch und besitzt ein secundäres Gefäss und eine Holzparenchymzelle. Der Siebtheil schliesst bereits Milchröhren ein. Die Endodermis ist deutlich zu erkennen, aber wenig verkorkt. Die Mittelrinde besteht aus zwei Reihen parenchymatischer Zellen, die Aussenrinde aus einer Reihe Korkzellen. — Eine 0,25 mm starke Hauptwurzel ist triarch. Secundäre Gefässe sind vorhanden und durch ihre Entstehung ist die dreistrahlige Anordnung der primären wesentlich verschoben worden. Die Weite der primären Gefässe ist 3 bis 12 μ, die der secundären 18 bis 40 μ. Die Gefässe sind netzig getüpfelt und von Holzparenchym begleitet.

Digitized by Google

Milchsaftgefässe liegen, mit den Siebröhren vergesellschaftet, in den primären Siebtheilen. Die Zellen der Endodermis erscheinen durch den infolge des secundären Dickenzuwachses ausgeübten Druck tangential gestreckt. Die Mittelrinde umfasst ein bis zwei Reihen parenchymatischer Zellen. Die Aussenrinde wird von einer Reihe Korkzellen gebildet. — In der ausgewachsenen Wurzel, aus welcher das Gros der Droge besteht, ist die Lage der primären Gefässe sehr verschoben. Die bis 60 μ weiten, netzig getüpfelten Gefässe sind reichlich von Holzparenchym begleitet. Die Markstrahlen sind zwei Zellreihen breit und verlaufen nicht gerade. Die Milchsaftgefässe bilden mit den Siebröhren concentrisch angeordnete Gruppen. Die zahlreichen Rindenparenchymzellen sind von prismatischer Gestalt, in der Längsrichtung der Wurzel gestreckt. — Die primäre Rinde wird im Verlauf des Wachsthums nicht abgeworfen. (19, XXVII. p. 491.)

Coniferae.

Zum *Nachweis des gewöhnlichen Terpenthins* liefert, wie E. Hirschsohn berichtet, die von anderer Seite empfohlene Hübl'sche Verseifungsmethode keine befriedigenden Resultate, wohl aber das Verhalten beider Terpenthinsorten gegenüber Ammoniakflüssigkeit. Uebergiesst man eine kleine Menge des gewöhnlichen Terpenthins mit Salmiakgeist von 0,96 spec. Gew., so vertheilt sich der Terpenthin nach und nach in der Flüssigkeit zu einer Milch, während Lärchenterpenthin, in gleicher Weise behandelt, klar bleibt. Rührt man den Lärchenterpenthin mit der Ammoniakflüssigkeit anhaltend zusammen, so geht derselbe allmälig in eine halbfeste, farblose, undurchsichtige Masse über. Der gewöhnliche Terpenthin zergeht sofort und bildet eine Milch, welche nach Kurzem zu einer Gallerte erstarrt, namentlich sobald auf 1 Theil Terpenthin 5 Theile Salmiakgeist genommen werden. — In diesem verschiedenen Verhalten erblickt Verfasser nicht nur ein gutes und sicheres Unterscheidungsmittel beider Terpenthinsorten, sondern auch ein Mittel, Verfälschungen des Lärchenterpenthins mit gewöhnlichem Terpenthin zu erkennen. So vertheilt sich Lärchenterpenthin, welcher 50 % gewöhnlichen Terpenthin enthält, in der Ammoniakflüssigkeit sehr leicht, die Mischung wird nach ca. 5 Minuten fest und beim Einsenken in kochendes Wasser klar. Lärchenterpenthin mit 30 % gewöhnlichem Terpenthin vertheilt sich ebenfalls leicht, wird nach etwa 10 Minuten fest und im Wasserbade klar. Bei einem Gehalt mit 20 % zergeht die Mischung ziemlich leicht zur Milch, wird nicht fest, aber im Wasserbade klar. Beimengungen von weniger als 20 % lassen sich nur nachweisen, wenn man einen als unzweifelhaft echt bekannten Lärchenterpenthin zur vergleichenden Untersuchung bei der Hand hat. — Die Ausführung der Prüfung eines Lärchenterpenthins geschieht am besten in der Weise, dass man in ein mit einem Glasstabe zusammentarirtes Reagirglas 1—2 g Terpenthin wiegt, mit 5—10 g. Liq. Ammon. caust. übergiesst und dann durch Rühren den Terpenthin soviel wie möglich in der

Digitized by Google

Flüssigkeit zu vertheilen sucht. Bei reinem Lärchenterpenthin wird der Rückstand allmälig halbfest und die Flüssigkeit bleibt fast klar; ist dagegen gewöhnlicher Terpenthin zugegen, so vertheilt sich die Masse viel rascher und die Flüssigkeit wird bei einigermaassen bedeutenden Mengen des Verfälschungsmittels milchig trübe. — Hirschsohn führt noch eine andere Methode, welche auf der Löslichkeit der Terpenthine in 80 %igem Alkohol beruht, an, aber dieselbe giebt nicht so genaue Resultate. (**133**, 1889. p. 561; **134**, 1889. p. 637; **19**, XXVII. p. 999; **36**, 1889. p. 795; **124**, 1889. p. 581; **99**, 1889. p. 859.)

Ueber *Terpenthin und Terpenthinproducte* bietet ein Vortrag von Edw. Davies vorwaltend chemisches Interesse. In Bezug auf die Abstammung der Handelswaare ist es erwähnenswerth, dass sämmtliches Terpenthinöl, das in Liverpool eingeführt wird, amerikanischen Ursprungs (rechtsdrehend, von Pinus australis) ist und französisches Terpenthinöl (von Pinus maritima, linksdrehend) dort nicht zu beschaffen war. (**91**, 1889. p. 905; **134**, 1889. p. 387.)

Pinus Pumilio. Ueber *Latschenkieferöl* siehe Aetherische Oele (Organ. Verbindgn.).

Convolvulaceae.

Ipomoea Jalapa. Der auffallend geringer werdende *Harzgehalt der Jalapenknollen* (kaum 10 % gegen früher 20 %; s. auch Jahresber. 1888. p. 48) ist nach F. A. Flückiger vermuthlich darauf zurückzuführen, dass die Händler in Mexico den Knollen einen Theil ihres Harzgehaltes durch Abwaschen mittelst Weingeist entziehen, zumal solche Waschungen eine auffallende Veränderung in der Farbe der rauchgeschwärzten Knollen nachgewiesener Weise nicht herbeiführen. Da nun in Cassel und München ehedem äusserst günstige Erfolge bei der Jalapenzucht in freiem Lande, also ohne Gewächshaustemperatur, erzielt worden sind, empfiehlt Flückiger den Anbau der Jalapenknolle angelegentlichst. Uebrigens meint Flückiger, dass alle Arten der Gattungen Convolvulus und Ipomoea die gleichen wirksamen Bestandtheile enthalten und dass nur durch Zufall die arzneibedürftige Menschheit in Mexico auf einige wenige Arten, besonders Ipomoea purga, verfallen sei. Er empfiehlt, die durchschnittlich 8 % des gleichen Harzes, welche in den Kaladanasamen (von Ipomoea hederacea Jacq.) enthalten sind, auszubeuten und dadurch den mexikanischen Jalapenhändlern die Spitze zu bieten. (**51**, 1889. p. 325; **36**, 1889. p. 679.)

Aug. Drescher erhielt bei einer Anzahl Untersuchungen von Proben der gepulverten Knollen des Handels 8½ % als höchsten Harzgehalt. (**101**, 1889. p. 169.)

Cruciferae.

Zur *Kenntniss der schwefelhaltigen Verbindungen der Cruciferen* lieferte W. J. Smith einen Beitrag. Verfasser hat eine

Digitized by Google

Reihe von Versuchen angestellt 1. über den Gehalt verschiedener Cruciferensamen an Aetherschwefelsäuren; 2. über die Spaltung der Aetherschwefelsäure durch die in den Samen enthaltenen Fermente; 3. über das Verhalten der Aetherschwefelsäuren bei der Keimung und 4. über die Fermente der Cruciferensamen. (**129**, XII. Hft. 5; **19**, XXVII. p. 128.)

Cakile maritima Scop. (Bunias Cakile L.). Leconte und Chapin empfehlen den an sandigen Meeresufern nicht seltenen Meersenf, und zwar in Form eines aus dem Safte bereiteten Syrups, der nicht nur den antiskorbutischen Syrup des Code Français, sondern auch den Leberthran ersetzen soll. Die Pflanze enthält 85 % Wasser und liefert 7 % Asche, welche viel Phosphate, daneben Carbonate, Sulfate, Silicate und Chloride enthielt. Sie enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel. (**75**, 1889. T. 19. p. 401; **134**, 1889. p. 387.)

Sinapis juncea und *Brassica nigra*. Die bereits im Jahresbericht 1888. p. 331 erwähnte Arbeit von Birkenwald über die Frage des Schwefelkohlenstoffgehalts im Senföl bestätigt das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff in jedem Senföle und zwar um so mehr, je frischer das Oel ist, während es bei längerer Aufbewahrung höchst wahrscheinlich durch Zersetzung zum Theil verschwindet. Die Bildung geschieht einerseits durch Einwirkung von Kaliumdisulfat auf das Senföl, andererseits durch die zersetzende Kraft der heissen Wasserdämpfe. Neben demselben entsteht unter gewissen Verhältnissen auch Kohlenoxyd. Im Sareptasenf ist keine Substanz vorhanden, welche selbst durch Spaltung Schwefelkohlenstoff liefern könnte, und das myronsaure Kali des Sareptasenfs weicht von demjenigen des schwarzen Senfs nicht ab. Beide enthalten Saccharose, welche im weissen Senf nicht vorhanden ist. Von besonderem Interesse erscheint übrigens noch, dass das Sarepta-Senfmehl einen etwas geringeren Betrag an ätherischem Senföl liefert als der schwarze Senf. Bei Brassica nigra fand sich in zwei Analysen 1,87 und 1,908 %, bei Sareptasenf in vier Proben 1,61—1,684—1,69 und 1,72. Eine nähere Vergleichung der chemischen Verhältnisse von beiden Senfarten giebt die folgende Tabelle:

	Brassica nigra	Sinapis juncea
Feuchtigkeit	8,47	7,63
Asche	5,04	4,52
Phosphorsäure	1,84	1,89
In Petroläther löslich bei successiver Behandlung	29,37	30,10
In Aether „ „ „ „	0,93	1,3
In absol. Alkohol „ „ „ „	0,8	1,25
In 75%ig. Spirit. „ „ „ „	6,77	6,4
Schwefel nach Dirks'scher Methode	0,611	0,54
Senföl „ „ „	1,89	1,67
Stickstoff	4,503	4,21

(**134**, 1889. p. 52.)

Digitized by Google

Cucurbitaceae.

Bryonia alba. Die *Wirkung* dieser Pflanze soll nach Z. Petresen die der bekannten antihämorrhagischen Mittel (Ergotin, Secale cornutum, Hamamelis virginica) bedeutend übertreffen, namentlich bei Blutungen solcher Organe, die mit glatten Muskelfasern versehen sind. Sowohl das aus Bryonia gewonnene Glykosid Breïn als die Abkochung (20 bis 25,0 auf 300,0), ebenso wässerige oder alkoholische Extracte zeigen gleich günstige Wirkung bei den verschiedenartigsten Blutungen. Ob das genannte Glykosid Breïn mit dem Glykosid Bryonin von Walz identisch ist, ist nicht gesagt. (**121**, 1889. p. 246; **36**, 1889. p. 376; **124**, 1889. p. 285; **51**, 1889. p. 246.)

Trianosperma filicifolia. Als *Radix Tayuyae* kommt die rundliche, etwas zusammengedrückte, bis 5 cm dicke Wurzel im Handel vor. Die Stammpflanze ist in Brasilien einheimisch. Die Struktur der Wurzel ist eine strahlenförmige, ihr Geschmack ein scharfer und bitterer. Nach Yvon enthält sie 17,32 % Stärkemehl, 1,17 % eines bitteren Harzes, etwas Zucker und etwa 0,24 % Tayuyin. Letzteres ist eine grünlich gelbe, äusserst bittere Masse, welche bei 49° schmilzt, saure Reaction zeigt und sich in Alkalien, Alkohol und Wasser auflöst. Nach D. Parodi ist Tayuyin mit dem von Peckolt isolirten Trianospermin identisch; ausserdem enthält die Wurzel nach P. noch einen zweiten ähnlichen Körper, das Trianospermitin. Nach P. wirkt das Tayuyin heftig erregend auf das Lymphgefässsystem und ist gleichzeitig ein vortreffliches Blutreinigungsmittel; bei hohen Dosen ist es ein drastisch wirkendes Abführmittel. Die Wurzel ist sehr beliebt bei Lähmungen und Hautkrankheiten in Folge von Syphilis; auch giebt man sie in Brasilien gegen Fieber und Wassersucht und zwar in Form der alkoholischen Tinctur. (**15**, 1889. p. 666; **133**, 1889. p. 410.)

Cyperaceae.

Cyperus esculentus. Die Wurzelknollen von Cyperus esculentus, die sogenannten Erdmandeln, enthalten neben Zucker auch eine beträchtliche Menge von fettem Oele, welches bisher noch nicht untersucht war. Es ist gelb, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und hat einen nicht unangenehmen, etwas an gebrannten Zucker erinnernden Geruch. Nach der Untersuchung von C. Hell nnd S. Twerdomedoff besteht es im Wesentlichen aus Oelsäureglycerid, dem noch Myristinsäureglycerid beigemengt ist. Das Auftreten von höheren Fettsäureglyceriden liess sich nicht constatiren. (**24**, 1889. 1742; **19**, 1889. p. 848.)

Dioscoreaceae.

Dioscorea villosa. Zum Unterschied der Wurzel von Dioscorea alata L. heisst die von Dioscorea villosa, wilde Yamswurzel. Sie enthält Dioscoreïn, eine harzige Substanz, doch ist ihre Wirksamkeit nach den Untersuchungen von W. Ch. Kalteyer wahr-

Digitized by Google

scheinlich einem darin enthaltenen Saponin zuzuschreiben, welches jedoch in krystallinischem Zustande nicht erhalten werden konnte. Tannin und ätherisches Oel wurden in der Droge nicht gefunden. (**6**, 1888. p. 554; **19**, 1889. p. 186; **36**, 1889. p. 121.)

Ebenaceae.

Diospyros virginiana Linn. Eine von E. Murphey ausgeführte Untersuchung der Rinde ergab folgende Resultate: Petroleumbenzin gab 0,9 % eines gelben Extractes, frei von ätherischem Oele; Aether entzog der Rinde 1,4 %, wovon Alkohol einen Theil löste, welcher bei Behandlung mit Chloroform in sternförmigen Krystallen erhalten wurde. Das alkoholische Extract der Rinde betrug 2,5 % und war theilweise in Wasser löslich. Das wässerige Extract lieferte 12 % und bestand zum Theil aus Schleim und Dextrin, es färbte sich mit Alkalien purpurroth, eine Reaction, die auf den gelben Farbstoff zurückzuführen ist. Die ausgezogene Rinde mit schwacher Sodalösung behandelt, gab purpurrothe Flüssigkeit, die mit der Zeit gelatinisirte. Calciumoxalat wurde nicht gefunden. (**6**, 1889. No. 2; **19**, XXVII. p. 523.)

Eleagnaceae.

Sheperdia argentea Nutt. ist ein 5—8, ja sogar 16 Fuss hoch werdender Strauch, welcher an den Ufern des Missouri, in den Staaten Oregon, Nevada, Utah und Montana, Wyoming, Colorado bis Neu-Mexiko vorkommt. Die Frucht ist eine Beere (Buffalo- oder Ochsenbeere), welche im Juli scharlachroth wird und, weil sauer und ungeniessbar, am Strauche hängen bleibt, bis sie durch einige Nachtfröste im Anfange des October süss geworden und einen sehr angenehmen Geschmack angenommen hat. Die Beeren bilden ein Hauptnahrungsmittel der Utes-, Sioux- und Schwarzfuss-Indianer, welche dieselben roh und gekocht, sowie mit anderen Speisen gemischt consumiren. H. Trimble hat die reifen Beeren untersucht und 71,28 Wasser, 0,14 stickstoffhaltige Bestandtheile, 2,4 freie Säure, 5,4 Zucker (davon 2,45 Saccharose), 0,42 Pektin und verwandte, nicht stickstoffhaltige Substanzen und 0,45 % Asche gefunden; er vergleicht seine Analyse mit einer von anderer Seite ausgeführten Untersuchung der Johannisbeeren, welche 2,15 % freie Säure und 6,38 % Zucker enthalten. (**6**, 1888. S. 593; **19**, XXVII. p. 235; **134**, 1889. p. 52; **36**, 1889. p. 168; **51**, 1889. p. 9; **124**, 1889. p. 107; **92**, 1889. p. 122.)

Ericaceae.

Die *Untersuchungen über die Verbreitung des Andromedotoxins in der Familie der Ericaceae* hat P. C. Plugge fortgesetzt. Darnach sind bis jetzt befunden I. als Andromedotoxinhaltig: Andromeda Japonica Thunb., A. polifolia L., A. Catesbaei Walt., A. Calyculata L., A. polifolia angustifolia, Rhododendron ponticum L., Rh. chrysanthum L., Rh. hybridum, Azalea indica L., Rhododendron maximum L. und Kalmia latifolia L.; II. als Andro-

Digitized by Google

medotoxinfrei: Rhododendron hirsutum L., Ledum palustre L., Clethra arborea und Cl. alnifolia, Arctostaphylos officinalis Wimm., Chimaphila Umbellata Nutt., Oxydendron arboreum und Gaultheria procumbens L. (**88a**, 1889. p. 84; **19**, XXVII. p. 164; **134**, 1889. p. 245; **36**, 1889. p. 483; **51**, 1889. p. 139.)

Das *Vorkommen des Andromedotoxins in Kalmia latifolia* sowie in *Rhododendron maximum* und *Rh. ponticum* giebt, wie Th. Husemann im Anschluss hieran ausführt, Aufklärung über den sog. giftigen Honig von Trebisonde, insofern als in dieser Gegend die einzige in Betracht kommende Giftpflanze (Datura ist durch die Symptomatologie der Vergiftung ausgeschlossen) das andromedotoxinhaltige Rh. ponticum ist und dieser giftige Bestandtheil in den Honig der Bienen übergeht. (**134**, 1889. p. 388.)

A. J. M. Lasché hat ebenfalls chemische Untersuchungen von giftigen Ericaceen der nordamerikanischen Union, nämlich Kalmia latifolia, K. angustifolia und Monotropa uniflora, ausgeführt und in den genannten Pflanzen Andromedotoxin gefunden. Von *Kalmia latifolia L.*, dem sog. Kalikobusch (Berglorbeer, Spoonwood), der von Maine bis Pennsylvanien und Kentucky geht, enthalten sowohl die glatten drüsigen, aus 5 einsamigen Carpellen bestehenden rothbraunen, bitter schmeckenden Früchte, als die Blätter Andromedotoxin. — *Kalmia angustifolia* wächst von Maine bis Ohio und Kentucky und ist ein 2—3 Fuss hoher Strauch mit mattgrünen Blättern und karmoisinrothen, in Doldentrauben stehenden Blüthen. — *Monotropa uniflora* heisst in Nordamerika Indianerpfeife oder Kadaverpflanze (corpse plant) und wächst vom Juni bis August in dichten Wäldern, ähnlich wie die europäischen Arten Monotropa hypopitys und hypophegea auf Wurzeln parasitirend, und stellt ein dieser analoges, an Pilze erinnerndes und Schuppen statt der Blätter tragendes Gebilde dar, hat aber nur eine weisse, wachsartige und nicht behaarte Blume, die beim Trocknen schwarz wird. (**101**, 1889. 208.)

Arctostaphylos glauca Manz., eine centralamerikanische Ericacee, wird bei Gries- und Steinbildung angewendet und soll den grössten Theil der wirksamen Substanz in den Blättern enthalten. (**36**, 1889. p. 167.)

Gaultheria procumbens. Ueber das *Wintergrünöl* siehe Aetherische Oele (Organ. Verbindgn.).

Erythroxylaceae.

Erythroxylon Coca. Die Januarnummer des Kew-Bulletin enthält sehr werthvolle Mittheilungen über die *Cultivirung der Coca.* Der Chemist and Druggist hat Veranlassung genommen, auf Grund dieser Mittheilungen eine Abhandlung zu veröffentlichen, aus welcher folgende Angaben hier Platz finden mögen. Auffallend ist zunächst die ungenaue Bezeichnung der verschiedenen Handelssorten, wie peruvianische, bolivianische, Truxilo, Huanoco u. s. w., womit die hellen und dunklen, die spitzen und die abgerundeten Blätter gemeint sind. In London wurde das

Digitized by Google

dünne, hellgrüne, zugespitzte jetzt als Truxillo bezeichnete anfangs als bolivianisches, später als peruvianisches Blatt bezeichnet. Die dunkeln breit zulaufenden stärkeren Blätter werden gewöhnlich Huanoco genannt. In einigen deutschen Drogenkatalogen fanden sie sich jedoch als bolivianische und peruvianische bezeichnet. Die ersteren sind gewöhnlich als „stark, breit, dunkelgefärbt" beschrieben und sollen den Mittelnerv der Rückseite gut zeigen, die letzteren als „dünner, mehr zugespitzt", die Längsader nicht immer deutlich zeigend. In späteren Katalogen wurden drei Sorten angeführt, peruvianische, bolivianische und Truxillo, die von den Drogisten gesuchten starken hellgrünen Blätter werden bolivianische, die gewöhnlich zu Fabrikationszwecken gebrauchten dünnen und spitzen Blätter werden Truxillo genannt. Diese Truxillo wurden nach anderen Berichten im Anfange sehr verdächtig angesehen und als „verdorbene" Waare bezeichnet, fanden aber mit der Zeit die verdiente Anerkennung. Rusby giebt an, dass die bolivianische Coca grössere Früchte als die peruvianische hat und bezeichnet die letzteren als bedeutend geringer im Werth, „gross, dünn und schlaff". Er erwähnt die Truxilloblätter als eine „andere Varietät", ohne jedoch auf dieselbe näher einzugehen. —

Im Kew-Bulletin werden zwei Hauptvarietäten von Coca angeführt, die peruvianischen und die Neu-Granadablätter. Die peruvianischen werden als die werthvollsten bezeichnet und die Blätter wie folgt beschrieben: Blätter lanzettlich mehr oder weniger nach beiden Enden zugespitzt. Die obere Seite ist von dunkelgrüner Farbe, die untere blasser, die Mittelrippe ist auf der unteren Blattseite vorspringend, die seitlichen Adern sind zahlreich, aber schwach. Der District für diese Art ist nur ungenau gekannt, ein Exemplar im Kew-Herbarium stammte von Chinchao in Peru. — Die Varietät Neu-Granada, von der sich Exemplare in Kew befinden, die in der Republik Columbia (vormals New-Granada genannt) gesammelt waren und zwar im Thale des Magdalenaflusses und bei Santa-Martha an der Nordseite der Republik, wird als weniger werthwoll bezeichnet. Die Blätter sind meistens kleiner als die peruvianischen, ungefähr 5 cm lang und $2^1/_2$ cm breit, hellgrün an der oberen Seite, blasser an der unteren Blattfläche. Die Gestalt ist länglich eiförmig, in den Blattstiel verschmälert zulaufend, an der Spitze abgerundet, oft dann ausgebuchtet und mit einer kleinen vorstehenden Nadel versehen, wie es auch die Abbildung zeigt. — Eine Zwischenart von Novogranatense und Peruviana, die im Kew-Bulletin als bolivianische Coca bezeichnet wird, wurde von Rio Negro nach England gebracht. Aus dem Kew-Bulletin ergiebt sich ferner, dass der bolivianischen Zwischenart identische Blätter auch von Buitenzorg auf Java und ganz ähnliche von Alipore und Darjeeling in Britisch Indien nach Kew kommen. Zu dieser Varietät scheint auch eine kürzlich auf dem Londoner Drogenmarkt verkaufte Quantität geschnittener hellgrüner Javablätter gehört zu haben. — Für

Digitized by Google

den Handel wäre es von grossem Werthe, wenn von Kew und von anderer Seite Wege und Winke angegeben werden könnten, wie der Anbau der Cocapflanzen am Erfolgreichsten zu betreiben ist. Ein paar diesbezügliche Notizen sind im Kew-Bulletin enthalten in Bezug auf die Versuche von G. Peppe in Ranchi, Bengalen. Ein Theil in der Sonne getrockneter Blätter enthielt 0,53 % Cocaïn mit 0,23 % amorphem Product. Ein anderer Theil derselben Pflanzen, die an Tüchern im Schatten 24 Stunden getrocknet, dann mit der Hand wie Thee gerollt, dann 2½ Stunden einer Fermentation unterworfen, über Holzkohle getrocknet und in Blechdosen gefüllt wurden, ergaben 0,58 % Cocaïn mit nur 0,17 % unkrystallisirbarem Product. In der Hauptsache näherten sich diese in Gestalt und Farbe der Boliviasorte, hatten aber ganz deutlich die Eigenthümlichkeit der Truxillococa in Bezug auf hohen Procentsatz von unkrystallisirtem Cocaïn. Die in der ersten Abbildung gekennzeichneten Blätter scheinen sich am besten in Hochlagen zu entwickeln und sollten cultivirt werden, wo es in der Absicht liegt, recht viel krystallisirtes Cocaïn zu erhalten. Die Abart Novogranatense gedeiht in Meereshöhen in den Tropen und giebt nahezu denselben Procentsatz Cocaïn, der jedoch mehr amorphe Theile enthält. Ebenso ist diese Sorte nach in England gezogenen Pflanzen blätterreicher als die vorhergehenden, während die Früchte etwas spärlicher gedeihen. (**134**, 1889. p. 163.)

Ueber Coca hat Howard im Kew „Bulletin of Miscellaneous Information" wichtige Untersuchungen veröffentlicht, welche zeigen, unter welchen Umständen man einen möglichst hohen *Alkaloïdgehalt* erzielt und wie die Cultur und Ernte der Coca am rationellsten bethätigt werden kann. Zuerst giebt Howard die Analysen verschiedener Cocasorten:

(Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite.)

Die Analysen der Ceylon-Coca zeigen einen ausnahmsweise hohen Gehalt an krystallisirbarem Cocaïn; sie enthalten kein unkrystallisirbares Cocaïn und der Gesammtgehalt ist der höchste, mit zwei Ausnahmen, welcher überhaupt erzielt wurde. Von den zwei Sorten des botanischen Gartens zu Peradeniya ergaben die in der Sonne getrockneten Blätter nur 0,47 %, dagegen die im Schatten getrockneten 0,60 %. Ceylonblätter gaben in einer Höhe von 1500 wie 3000 Fuss gewachsen die gleichen Resultate. Der Unterschied in der Höhenlage hat also, wie es scheint, keinen Einfluss auf den Alkaloïdgehalt. Die Blätter von Jamaika und St. Lucia stammen von der Varietät „novo-granatense". Bezüglich der indischen Coca ist es interessant zu hören, dass die in der Sonne getrockneten Blätter 0,53 % Cocaïn, davon 0,23 % unkrystallisirbares, enthalten. Dieselben Blätter im Schatten, und zwar 24 Stunden lang, in gedecktem Behälter getrocknet, dann mit der Hand gerollt wie Thee, hierauf 2½ Stunden gären gelassen, schliesslich über Holzkohlenfeuer getrocknet und in eine Blechbüchse eingeschlossen, gaben einen Gehalt von 0,58 % Cocaïn, hiervon aber nur 0,17 % unkrystallisirbar. — Howard ist

Digitized by Google

Abstammung:	krystallisirbar %	nicht krystallisirbar %	Total Cocaïn:	Höhe: Fuss	Bemerkungen über die verwandten Blätter:
A. Ceylon	0,60	0,00	0,60	2300	Getrocknet in der Sonne.
„	0,60	0,00	0,60	1500	„ im Schatten } aus d. bot. Garten
„	0,47	0,00	0,47	1500	„ in der Sonne } zu Peradeniya.
Brit. Guiana	0,22	0,33	0,55	Seehöhe	„ im Schatten.
B. Java.	0,30	0,09	0,39	820	aus Buitenzorg.
„	0,34	0,09	0,43	3000	„ Sockaboemi.
„	0,24	0,08	0,32	5000	getrocknet in der Sonne.
C. Jamaika	0,33	0,43	0,76	100	Getrocknet im Schatten } Pflanzen
„	0,24	0,16	0,40	100	„ in der Sonne } 6 Monate alt.
„	0,25	0,33	0,58	600	„ in der Sonne } Pflanzen
„	0,20	0,45	0,65	600	„ „ „ „ } 5 bis 6 Jahre alt.
St. Lucia	0,22	0,33	0,55	Seehöhe	„ im Schatten.
D. Indien	0,45	0,35	0,80	900	Darjeeling.
„	0,27	0,23	0,50	—	Bogracote.
„	0,23	0.20	0,43	—	Alipore; im Schatten 10 Tage getrocknet.
„	0,30	0,23	0,53	2200	Ranchi, Chota, Nagpore.
„	0,41	0,17	0,58	2200	„ „ „ getrocknet im Schatten, dann gerollt und gären gelassen wie Thee.

übrigens auch der Frage näher getreten, ob nicht andere Species von Erythroxylon die Cocapflanze ersetzen können, doch hat er in dieser Beziehung nur das früher von Eykman gewonnene Ergebniss bestätigen können, dass keine Art auch nur annähernd eine gleiche Menge Cocaïn, wie Erythroxylon Coca enthält. Erythroxylon areolatum, auf Jamaika und in den nördlichen Theilen Südamerika's vorkommend, ist ein mildes Stimulans; die Rinde wird als Tonicum, der Saft der Blätter äusserlich angewendet bei Flechten und anderen Hautkrankheiten. — Erythroxylon monogynum (Sethia indica), in Ostindien heimisch, besitzt ein aromatisches Holz, aus welchem ein kreosotähnliches Oel hergestellt worden ist. Die Blätter dieser Pflanze wurden von den Eingeborenen Indiens während der letzten Hungersnoth (1885) mit anderen Speisen gemischt verzehrt. — Die Blätter von Erythroxylon montanum, laurifolium und retusum sind von

Digitized by Google

Eykman auf ihren Alkaloïdgehalt untersucht worden. Howard giebt eine Zusammenstellung des Alkaloïdgehaltes der von ihm und Eykman untersuchten Erythroxylonarten, wobei Erythroxylon Coca zum Vergleich an die Spitze gestellt wurde:

Species	Alkaloïde %	Abstammung
Erythroxylon Coca . . .	0,760	Jamaika.
„ areolatum .	0,033	Jamaika, getrocknet im Schatten.
„ areolatum .	0,023	Jamaika, getrocknet in der Sonne.
„ macrophyllum	0,000	Britisch Guiana.
„ ovatum . .	0,020	Britisch Guiana.
„ montanum .	0,030	Java.
„ laurifolium .	0,050	Java.
„ retusum . .	0,030	Java.
„ monogynum .	0,040	Indien.

(91, 1889. No. 969. p. 569; **19**, 1889. 422; **134**, 1889. p. 168.)

Ueber die *Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in den Cocablättern* berichtet v. d. Marck. Derselbe kritisirt die bisher bekannt gewordenen Methoden (von Squibb, Castaing, Albertoni, Guareschi und Bignon) und theilt sodann die hieraus resultirende von ihm befolgte neue Methode mit, welche die übereinstimmendsten Resultate ergab. 50 g Cocablätterpulver werden mit 20 g gebrannter Magnesia und Wasser angerührt, bei 60° eingetrocknet und mit Aether percolirt. Nach Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand mit 2%iger Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, bis dieser keine färbenden Stoffe mehr aufnimmt. Dann wird mit Ammoniak übersättigt und zweimal mit je 25 cc Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird durch Hinzufügung einiger Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums völlig entwässert, abpipettirt und das nach Abdestilliren des Aethers erhaltene Alkaloïd im Exsiccator getrocknet und gewogen. (**88a**, 1889. p. 116; **134**, 1889. p. 282; **124**, 1889. p. 280; **36**, 1889. p. 439; **133**, 1889. p. 349; **92**, 1889. p· 563.)

Ueber das *natürliche Vorkommen von Cinnamylcocaïn in den Cocablättern* berichtet F. Giesel. Derselbe erhielt diese Base aus bestimmten Fractionen der Rohbasen in grosser Menge und schönster Krystallisationsfähigkeit. Die Eigenschaften des natürlichen Cinnamylcocaïns stimmen mit denen des synthetischen überein, so weit dies bis jetzt untersucht ist. Besondere Unterscheidungsmerkmale vom Cocaïn sind neben dem höheren Schmelzpunkt (121°) die Zersetzbarkeit mit Permanganat unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung mit Salzsäure erfolgt quantitativ in Ecgonin und Zimmtsäure. Vermöge seiner Eigenschaften kann das Cinnamylcocaïn dem käuflichen Cocaïn leicht als Verunreinigung anhaften; jedoch gestattet die Giesel'sche Permanganatprobe leicht und sicher den Nachweis. Die amorphen Isatropylcocaïne

Digitized by Google

entziehen sich allerdings dieser Probe, doch dürfte deren Vorkommen in einem gut krystallisirten Präparat kaum zu befürchten sein. (**134**, 1889. p. 516; **133**, 1889. p. 695; **51**, 1889. p. 425.)

Paul und Cownley haben ebenfalls das Vorhandensein von Cinnamylcocaïn in Cocablättern dargethan. Die untersuchten Blätter enthielten mehr als 1,75 % Alkaloïd, aber nur wenig Cocaïn, obschon der Betrag an aus Petroläther krystallisirendem Alkaloïde fast 0,5 % war. (**91**, (3) 1889. p. 166; **134**, 1889. p. 671.)

Euphorbiaceae.

Ueber *Alveloz*, den Milchsaft einer noch nicht näher bestimmten, in der Provinz Pernambuko und im Süden von Parahybo wachsenden Euphorbiacee, siehe die Mittheilungen in **14**, 1889. p. 920; **133**, 1889. p. 569 (vergl. Jahresber. 1883/4. p. 120.)

Euphorbia geniculata ist, wie M. E. Sieckenberger mittheilt, seit einigen Jahren aus Südamerika nach Egypten hinübergeschleppt worden und hat sich daselbst auffallend schnell verbreitet. Viele Hausthiere seien bereits durch diese Pflanze vergiftet worden, und daraufhin haben die Eingeborenen dieselbe als Medicin benutzt. Bei einer vorläufigen Untersuchung fand Sieckenberger ein Harz von den Eigenschaften einer Säure, wie diese den Euphorbiaceen eigen sind, sowie Euphorbon und Kautschuk. (Les Nouv. Remèd. 1888. p. 433; **36**, 1889. p. 89; **133**, 1889. p. 38; **92**, 1889. pp. 75 u. 124.)

Euphorbia pilulifera. Ueber die Analyse dieser Pflanze nach Bunting siehe Jahresber. 1888. p. 58; **19**, XXVII. p. 331.

Hippomane Manzanillo. Den *therapeutischen Werth des Milchsaftes* dieser westindischen Euphorbiacee stellte A. Betancourt fest. Der Milchsaft, welcher von den Indianern zur Vergiftung von Pfeilen verwendet werden soll, erzeugt — der menschlichen Haut applicirt — auf derselben Entzündung und Blasen. Innerlich in Dosen von 18 bis 20 Tropfen erregt er brennendes Gefühl in Mund und Magen, ruft dann Diarrhöe, Erbrechen, Krämpfe, profuse Schweisse, Kälte in den Extremitäten, Emphysem und schliesslich den Tod hervor. Das beste Gegengift ist Alkohol. Im Verhältniss 1:3 mit Honig gemischt, rufen 2 bis 3 Tropfen dieser Mischung 10 bis 12 schmerzlose Stuhlentleerungen hervor, 5 bis 8 Tropfen 25 bis 30 Entleerungen mit Kolik und Erbrechen. Auf Cuba erfreut sich der Milchsaft eines grossen Ansehens als Mittel gegen Tetanus. In drei Fällen wurde der Saft von Betancourt mit Erfolg angewandt. In fünf anderen Fällen, die tödtlich ausgingen, traten die drastischen Wirkungen in den Vordergrund, die Symptome des Tetanus modificirend. Am Schlusse seiner Betrachtungen sagt Betancourt: „Manzanillo ist ein drastisches Purgativum mit ausgesprochen diuretischer Wirkung. Es ist gleichbleibend im Effect, geschmacklos und ruft in kleinen Dosen weder Schmerzen noch Erbrechen hervor.“ (**103**, 1889. No. 4. p. 243; **51**, 1889. p. 282; **19**, 1889. p. 571; **133**, 1889. p. 439.)

Digitized by Google

Rottlera philippinensis. Die mehrfach gemachten Angaben, dass eine Kamala mit nur 6 % *Aschengehalt,* wie die Pharmakopöe verlangt, nicht zu beschaffen sei, haben bei der Pharmakopöe-Commission des Deutschen Apothekervereins keine Berücksichtigung gefunden, da Kamala mit dem geforderten niedrigen Aschengehalt thatsächlich im Handel zu haben ist, ausserdem aber dieselbe ohne Schwierigkeit durch Waschen mit Wasser auf den normalen Aschengehalt gebracht werden kann. (**19**, 1889. p. 350.)

Unter dem Namen *Warras* erhielt J. Holfert von einer Drogenfirma eine Droge, welche aus hanfsamengrossen schwarzen Samen und einem röthlichbraunen groben Pulver bestand. Das Pulver erscheint unter dem Mikroskop als runde bis längliche Köpfchendrüsen, welche aus zahlreichen Zellen bestehen, jedoch mit den Kamaladrüsen keinerlei Aehnlichkeit zeigen. Dazwischen sind vereinzelte lange Haare, von lang zugespitzter Form mit weitem Lumen vorhanden, jedoch keine Sternhaare. Ausserdem sind trockenhäutige Gewebereste, sowie auch, wenn mit Schulze's Macerationsgemisch behandelt, isolirte Palissadenzellen vorhanden. Durch Kalilauge wird die braune Farbe, welche in den Drüsen enthalten ist, ausgezogen, doch ist der Farbenton ein mehr dunkelrothbrauner, gegenüber dem hellgelbbraunen der Kamala. Beim Erhitzen auf 100 ° C. wird das Pulver dunkler; Kamala dagegen verändert sich bei dieser Temperatur nicht. Christy bemerkt dazu in „New and rare drugs", „dass die Droge zur Gewinnung eines Farbstoffes und eines Cosmeticums diene, ausserdem aber ein Mittel gegen Erkältung und ein Substitut für Kamala sei". Die Droge scheint identisch zu sein mit der schon 1867 von Flückiger beschriebenen „Neuen Kamala", welche im südwestlichen Arabien (Yemen) und in Ostafrika (Harrar) von den Früchten einer unbekannten Pflanze gesammelt und unter dem Namen „Wars" daselbst als Vermifugum gebraucht wird. Mit diesen Thatsachen lässt sich Berg's Ansicht nicht in Einklang bringen, welcher die Namen „Waras" und „Wurrus" als Synonyma der echten Kamala bezeichnet. (**36**, 1889. p. 492.)

Ueber die Abstammung von Warras bringt der Jahresbericht 1883/84. p. 120 einen ausführlichen Aufsatz. H. B.

Ricinus communis. Ueber den *Anbau von Ricinus am Senegal* siehe **92**, 1889. p. 530; **133**, 1889. p. 525.

Ueber einen Versuch der *Cultur von Ricinuspflanzen im Gouvernement Podolien* berichtet Th. Stokowetzki. (**133**, 1889. p. 421.)

Ficoideae.

Mesembrianthemum aequilaterale. Der aus den Blättern dieser neuseeländischen Pflanze gewonnene Saft dient als Heilmittel gegen Dysenterie. Auch soll derselbe antiseptische Eigenschaften besitzen. (**36**, 1889. p. 167.)

Digitized by Google

Fumariaceae.

Corydalis cava. Ueber *Corydalin* siehe Alkaloïde (Organ. Verbindgn.).

Fumaria officinalis. Ueber *Fumarin* siehe ebenda.

Fungi.

Beiträge zur chemischen Kenntniss einiger Basidiomyceten veröffentlichte K. Fritsch. Derselbe hat zunächst die Mineralbestandtheile von Boletus edulis, Polysaccum pisocarpium und Cantharellus cibarius (von letzterer Pilzgattung geschah dies in Exemplaren dreier aufeinander folgender Entwickelungsstadien, um zu erfahren, ob das relative Alter der Pilze Unterschiede oder Regelmässigkeiten an Gehalt der Mineralbestandtheile erkennen lasse) einer eingehenden Untersuchung unterworfen und sodann sich die Aufgabe gestellt, über die organischen Bestandtheile derselben Pilzgattungen, speciell die Farbstoffe, Fette, über die vorhandenen Säuren, Kohlehydrate u. s. w. Aufschluss zu erhalten. Aus den vom Verf. veröffentlichten und genau beschriebenen umfangreichen Analysen mögen folgende Mittheilungen hier Platz finden. Mit dem Alter der Pilze nimmt der Gehalt an Trockensubstanz ab, während diese sich an Mineralstoffen anreichert und die letzteren wieder mit zunehmender Entwickelung in geringem Maasse an Löslichkeit in Wasser verlieren. Der bedeutende Wassergehalt beziehungsweise die geringe Menge der Trockensubstanz in den Pilzen werden als bekannte Thatsachen bestätigt. Von den Bestandtheilen in den Aschen der drei Pilze, welche die qualitative Analyse ergab, verdienen einige Elemente besonders hervorgehoben zu werden, nämlich Kupfer, Lithium, Mangan und zuletzt Aluminium. Die procentische Zusammenstellung der Mineralbestandtheile in den Pilzaschen giebt der wiederholt festgestellten Thatsache Ausdruck, dass den Pilzen ein verhältnissmässig hoher Gehalt an Phosphorsäure (gefunden 12,08—23,6 %) und Kali (gefunden 50—60,3 %) zukommt, während alle anderen Bestandtheile (eine Ausnahme macht u. a. Polypor. off. mit 16,15 % MgO) dagegen ganz bedeutend zurücktreten. Der Gehalt an wasserunlöslicher Phosphorsäure tritt durchschnittlich um etwa den dritten Theil gegen die Menge der in Wasser löslichen zurück. Bei Cantharellus cibarius und Polysaccum pisocarpium ist das Calcium vorherrschend an organische Säure gebunden, während das Magnesium in Form von Phosphat auftritt. Vergleicht man die einzelnen Aschenbestandtheile des Cantharellus cibarius in den drei Entwickelungsstufen, so macht sich eine auffallende Abnahme des Gehaltes an Chlor und Schwefelsäure mit zunehmendem Alter bemerkbar. Dasselbe gilt auch von der Phosphorsäure im letzten Stadium, während die Summe der Alkalien kaum Schwankungen unterliegt. Der Kieselsäuregehalt nimmt mit steigendem Alter etwas zu, ebenso Kupfer und Eisen. Bei den übrigen Bestandtheilen treten durchgreifende Regelmässigkeiten nicht

auf. Bemerkenswerth ist noch der wechselnde Gehalt an Kieselsäure bei den einzelnen Pilzen. — Der Farbstoff von Polysaccum pisocarpium, dessen Darstellung, Eigenschaften sowie Verhalten gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und reducirende Agentien eingehend beschrieben werden, ist wahrscheinlich als ein chinonähnlicher Körper (Antrachinonderivat) anzusehen. — Das Fett von Polysaccum pisocarpium besteht aus einem Glycerid, und zwar hauptsächlich dem der Oelsäure, nebst denen der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und einer Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt. — In Cantharellus cibarius wurden an nicht flüchtigen Säuren Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure, an flüchtigen Säuren Essigsäure und Buttersäure nachgewiesen. Endlich konnte noch das Vorkommen von Cholesterin und Lecithin in allen drei Pilzgattungen festgestellt werden. (**19**, XXVII. p. 193.)

Claviceps purpurea. Als angeblich neuen, dem Cholesterin ähnlichen Bestandtheil des Mutterkorns hat C. Tanret das *Ergosterin* (zu etwa 0,2 %) aufgefunden, indem er das alkoholische Extract mit Aether auszog, wobei nach dem Verdunsten des letzteren das Ergosterin zurückblieb. Als Formel für dasselbe wird $C_{26}H_{40}O + H_2O$, als Schmelzpunkt 154° angegeben. Das Ergosterin ist wie das Cholesterin ein einatomiger Alkohol, wie die Analyse seiner Ameisensäure-, Essigsäure- und Buttersäureäther lehrt. Gegen Schwefelsäure und Chloroform verhält es sich anders wie Cholesterin, indem es von Schwefelsäure vollständig aufgelöst wird und das mit der schwefelsauren Lösung geschüttelte Chloroform keine Spur von Violettfärbung zeigt. (**75**, 1889. T. 19. p. 225; **19**, XXVII. p. 468; **134**, 1889. p. 264; **91**, 1889. p. 606.)

Ob es sich in vorliegendem Falle nicht doch um Cholesterin, dessen Anwesenheit im Mutterkorn eine längst bekannte Thatsache ist, handelt, bleibt abzuwarten.

Polyporus hispidus enthält nach Zopf denselben gelben Farbstoff, der in dem Gummigutt enthalten ist. Die chemischen und optischen Eigenschaften sind ganz die gleichen. (Corr. Bl. d Nat. V. f. Prov. Sachs. 1888. p. 348; **36**, 1889. p. 494.)

Beiträge zur Kenntniss der in einigen Schwämmen enthaltenen zuckerartigen Bestandtheile lieferte E. Bourquelot. Untersucht wurden 8 dem Genus Lactarius angehörige Schwämme sowie Boletus aurantiacus. Es ergab sich, dass getrocknete Pilze dieser Art einen grossen Reichthum an Mannit, allerdings in stark wechselnder Weise, zeigen. Bourquelot erhielt aus

Lactarius velleroeus Fries (1886)	7,77	%
— — — (1888)	2,14	„
— turpis Weinm. (1888)	9,50	„
— piperatus Scop (1888)	1,90	„
— pyrogalus Bull. (1888)	15,00	„
— controversus Pers. (1888)	4,90	„
— torminosus Schaeff. (1888)	5,10	„
— subdulcis Bull. (1888)	6,66	„
— pallidus Pers. (1888)	10,50	„

Digitized by Google

In keinem der Pilze wurde Trehalose gefunden, dagegen fand sich letztere regelmässig in nicht unbedeutenden Mengen, wenn vollkommen frische Lactarii mit siedendem Wasser und die Auszüge mit 80%igem Alkohol behandel twurden. Aehnlich verhielt sich Boletus aurantiacus Sewerby, der getrocknet 8 % Mannit liefert, dagegen frisch 7,5 % Trehalose. Das Vorkommen von Mannit ist sowohl von Knop und Schnedermann als von Bolly in Lactarius piperatus nachgewiesen, Trehalose nur von Muntz in Lactarius viridis Pers. Ein von Bondier in Boletus edulis in grossen Krystallen aufgefundener Zucker scheint Trehalose zu sein. Mannit fand Böhm in Boletus luridus. — Die Versuche von Bourquelot zeigen, dass die in gewissen Pilzen vorkommende Trehalose durch den langsamen Austrocknungsprozess zum Verschwinden gebracht wird, was als ein Phänomen der Reife betrachtet werden kann. Bekanntlich ist die Vegetation der Pilze eine sehr thätige; wie die Früchte, entwickeln sie sich nach der Einsammlung oder doch wenigstens während der ersten Zeit der Austrocknung weiter und während dieser Zeit wird ohne Zweifel die Trehalose aufgezehrt. (**75**, T. XIX. 1889. p. 369; **19**, XXVII. p. 614; **134**, 1889. p. 388.)

Lactarius piperatus L. Nach Chodat und Chuit soll der Pfefferschwamm einen scharfen und giftigen, in Alkohol, Aether und Chloroform löslichen Stoff, der bei 100° schmilzt, enthalten. Sie nennen denselben Piperon. (Dass der fragliche Pilz ein scharfes Harz enthält, ist seit 30 Jahren bekannt, aber dass er gekocht ohne Schaden genossen werden kann, ist ebenfalls eine Thatsache.) (Aus Scient. Americ. 1889. Aug. 17; durch **134**, 1889. p. 671.)

Lactarius vellereus. Das *Fett* dieser Milchblätterpilzart hat Gérard chemisch untersucht. Dasselbe reagirt sauer in Folge eines Gehaltes von freier Oelsäure, die zum Theil auch zersetzt ist. Beim Verseifen fanden sich Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oelsäure und eine krystallinisch saure Substanz, welche bei 69,5 bis 70,0° schmilzt, ferner Stearinsäure, ausserdem Phytosterin und Lecithin. (**75**, 1889. T. 20. p. 422; **134**, 1889. p. 783.)

In einigen Abhandlungen: *„Aufsicht des Pilzmarktes“* bringt E. Pfeiffer interessante und lehrreiche Mittheilungen über die Beschaffenheit der Pilzarten, welche in den Jahren 1888 und 1889 in Jena zu Markt gebracht wurden. (**19**, XXVII. p. 116, u. 1137.)

Gentianaceae.

Gentiana lutea. Die Frage, weshalb die Enzianwurzel so wechselnde Ausbeuten an Extract liefert, ist der Lösung um vieles näher gerückt durch ein interessantes, in den Helfenberger Annalen veröffentlichtes Schreiben des Enziansammlers Lendner in Genf. Derselbe berichtet, dass mangelhafte Extractausbeuten sowohl hinsichtlich der Quantität wie Qualität auf im Haufen ge-

Digitized by Google

gohrene, beim Trocknen schlecht behandelte Enzianwurzeln zurückzuführen seien, und Dieterich's eigene vergleichende Untersuchungen bestätigen diesen Erfahrungssatz. Lendner zieht aus seinen Beobachtungen die Schlüsse: 1. dass schnell getrocknete Enzianwurzel einer Nachgährung unterworfen ist, bei welcher ein Theil des Zuckers in Alkohol verwandelt und Extractivstoffe oxydirt werden; 2. dass die künstliche Gährung auf Haufen, obwohl sie schön roth aussehende Wurzeln liefert, zum Theil eine faulige ist, und dass deshalb eine solche Wurzel kein klar lösliches Extract liefert. Die regelrechte Farbe einer gut getrockneten und sorgsam aufbewahrten Enzianwurzel muss aussen gelbbraun, innen weissgelb sein. Ein aus solch gelber Wurzel gewonnenes Extract riecht ebenso kräftig wie das aus rother; der specifische Geruch entwickelt sich bei der Maceration. — E. Dieterich erhielt aus drei verschiedenen Proben von Enzianwurzeln folgende Ausbeuten: 1. eine im Oktober gesammelte, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete und bis zum Mai des nächsten Jahres gelagerte roth aussehende Wurzel, welche also somit 7 Monate alt war, lieferte 40 % Extract von vorgeschriebener Güte; 2. eine vor acht Tagen gegrabene und schnell getrocknete Wurzel von gelbem Aussehen und weissgelbem Bruch lieferte ebenfalls 40 % klar lösliches, aber heller gefärbtes Extract, als man es sonst findet, während Geruch und Geschmack ganz dem vorigen glichen; 3. eine im Haufen gegohrene und während des Trocknens schlecht behandelte Wurzel, von sonst gutem rothen Aussehen, aber biegsamer, zäher Beschaffenheit, lieferte nur 13 % eines Extractes, welches wohl Anfangs brauchbar erschien, indessen nach kurzer Aufbewahrung trüb wurde. (Helf. Annalen 1888. p. 64.)

Ophelia Chirata. Als *Verfälschungen der Chiretta* kamen, wie schon in früheren Jahren, auf den Londoner Markt Ophelia angustifolia und alata. Beide geben jedoch ein helleres Infusum, das weniger bitter ist als das Infusum von Ophelia Chiretta. Das Fehlen des Markes und Holzringes im Stengel ist für Ophelia angustifolia charakteristisch, während die blassgelbe Farbe und der geringe Grad von Bitterkeit für Ophelia alata charakteristisch ist. (**91**, 1889. (3) No. 979; **134**, 1889. p. 324; **19**, 1889. p. 522; **36**, 1889. p. 469.)

Geraniaceae.

Geranium maculatum. Die Wurzel enthält nach Henry J. Mayers folgende Bestandtheile: 1. Mit Petroläther extrahirbar: eine Spur ätherischen Oeles; 0,21 % Wachs und Fett. Letztere beide bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 60 ° C. schmelzend. Das Wachs wurde aus Alkohol weiss erhalten und erwies sich als nicht krystallisirbar. — 2. Mit Aether extrahirbar 0,46 %; davon 0,25 % in Alkohol lösliches Harz; 0,21 % Gallussäure. — 3. Mit absolutem Alkohol extrahirbar: 11,4 %; davon 2,48 % Gerbsäure, 8,92 % zersetzter Gerbstoff (Phlobaphen), kleine Mengen Zuckers und einer nicht näher untersuchten krystalli-

Digitized by Google

nischen Substanz. Letztere ist wahrscheinlich das schon von Staples erwähnte „vegetabilische, krystallisirbare Princip“. — 4. Mit Wasser extrahirbar: 9,54 %; davon 1,12 % Schleim, 2,58 % Dextrin, 5,84 % Zucker. — 5. Mit verdünnter Kalilauge extrahirbar: 7,52 %; davon 4,64 % Schleim, 2,88 % Albuminoide. — Die Droge lieferte 8,75 % Asche; der Feuchtigkeitsgehalt betrug 5,02 %, der Cellulosegehalt 57,09 %. Bei der Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in einer anderen Probe der Droge wurde derselbe zu 11,53 % gefunden. — H. K. Bowmann fand 1869 in verschiedenen Proben 13,41 % und 17,25 % Gerbstoff. (**6**, 1889. p. 238; **19**, 1889. p. 716; **134**, 1889. p. 388.)

Caesaria esculenta. Die bittere Wurzel dieser ostindischen Pflanze empfiehlt Mootooswamy nicht nur als mildes Aperiens, sondern auch als werthvolles Mittel bei chronischer Leberhypertrophie und Hamörrhoiden, insbesondere bei Diabetes. Von den 9 nach Roxburgh vorhandenen Arten sind 5 in Südindien officinell, 3 sind brasilianische Arzneipflanzen. C. esculenta ist ein grosser Strauch oder kleiner Baum mit wechselständigen, oblongen, ganzrandigen glatten Blättern, und wechselständigen grünlich-gelben Blumen. Er findet sich auf den Bergen von Circars und in verschiedenen Theilen des Distrikts Tanjan. Die officinelle Wurzel ist von verschiedener Grösse, gewöhnlich von 1 Zoll Durchmesser, aussen hellgelb und in dünnen papierähnlichen Lagen sich abschälend; die Rinde ist dunkelbraun, das Holz hellbraun, aus einer oder aus mehreren concentrischen Schichten, je nach dem Alter, bestehend. Seidenartige, feine, lange Bastzellen verursachen, dass beim Pulverisiren im Mörser die Stücke aneinander haften. Nach einer Analyse von D. Hooper enthält die Droge 3 % neutrales, gelbes Harz, das sich in Aether und theilweise in Spiritus löst, gegen 10 % eisengrünenden, der Ratanhagerbsäure in ihrem chemischen Verhalten sich nähernden Gerbstoffs, 4,8 % unorganischer Materie, sehr geringe Mengen Amylum und eine organische Säure, welche in ihrem chemischen Verhalten und in ihrer physiologischen Wirkung mit der Cathartinsäure übereinstimmt. Als Dosis wird 4,0—8,0 angegeben. Man giebt die Wurzel in Pulver oder in Infusodekokt aus gleichen Theilen der Droge, Zimmt und Anis (āā 8,0 mit 300,0 Wasser auf 100,0 eingekocht), wovon 2 Mal täglich 50 g genommen werden. In Bombay benutzt man auch ein wässeriges Extract und einen daraus dargestellten Syrup. Als Volksmittel dient es auch innerlich gegen Hautausschläge, die man von Leberaffectionen herleitet. (**91**, 1889. (3) p. 377; **134**, 1889. p. 576 u. 781.)

Gesneraceae.

Sesamum orientale. Ueber den *Bau von Sesam in China* liegen Mittheilungen aus Konsularberichten vor. (**91**, 1889. p. 492; **134**, 1889. p. 52.)

Digitized by Google

Gnetaceae.

Ephedra. Den bereits in früheren Jahresberichten genannten Ephedra-Arten [E. antisyphilitica, E. fragilis, E. monostachya, E. distachya und E. andina (Pingo-Pingo)] schliesst sich als weitere zur medicinischen Verwendung kommende Art *E. trifurca* an. Sie soll in Texas Conutillo genannt werden. In der Mehrzahl der Vereinigten Staaten sind jedoch unter diesem Namen die Blätter von E. antisyphilitica bekannt, auch Whorehouse-tea, Tepopote oder Span genannt. Die Zweigspitzen mit den schuppenförmigen Blättchen der E. trifurca werden im Infusum oder als Fluidextract innerlich bei Blenorrhagie angewendet. (**36**, 1889. p. 514; **51**, 1889. p. 300.)

Ueber Ephedrin und Pseudo-Ephedrin s. Alkaloïde (Organ. Verbdgn.)

Gramineae.

Agropyrum repens. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* giebt J. Holfert als Beitrag zur Charakteristik der Wurzel in pharmakognostischer Hinsicht. (**19**, 1889. p. 504.)

Andropogon muricatus. Mittheilungen über die Pflanze (Vetiver), ihre Bestandtheile und ihre Verwendung finden sich in **51**, 1889. p. 266.

Sorghum cernuum. Zum Nachweise der Moorhirse von Bochara sowie von Gerste im Weizenmehl s. Nahrungs- und Genussmittel.

Zea Mais. Das *Maismutterkorn* (Ustilago Maidis), welches als Droge nicht, sondern nur in Form von Fluidextract (Extractum fluidum ustilaginis Maidis) als Wehenmittel Verwendung findet, besteht aus den schwarzbraunen, rundlichen Sporen, welche ein schmutzig braunes Pulver darstellen. (Merck's Bericht, Oct. 1888; **36**, 1889. p. 36.)

John Rea bestimmte im kalten Infuse der *Stigmata Maidis* den *Zuckergehalt* zu 0,88 %; nach dem Kochen des Infuses mit Salzsäure wurde 1,42 % Zucker gefunden. (**6**, 1889. p. 70; **134**, 1889. p. 173; **19**, 1889. p. 516.)

Ueber *Rohrzucker aus Mais* siehe Kohlehydrate, über *Maisöl* siehe Fette (Organ. Verbdgn.).

Hydrophyllaceae.

Eriodyction californicum Benth. Die Blätter dieser Pflanze sind von O. F. Lenhardt analysirt worden; dieselben ergaben einen Feuchtigkeitsgehalt von 7,6 % und Aschengehalt von 4,25 %. Von letzterer waren 26,66 % löslich in Wasser, 63,4 % löslich in Salzsäure, 3,6 % löslich in Kalilauge. Petroleumbenzin entzog der Droge 2,63 %, davon 0,39 % Wachs, das bei 61 ° C. schmilzt. — Aether lieferte 15,3 % eines Extractes, von welchem 9 % aus einem angenehm duftenden, schwach sauren Harze bestanden; wenig Gerbstoff wurde ebenfalls nachgewiesen. Sowohl das alkoholische wie das wässerige Extract enthielten Gerbstoff; ersteres

Digitized by Google

auch eine glykosidische Substanz. (**6**, 1889. p. 70; **19**, XXVII. p. 522; **133**, 1889. p. 557.)

Iridaceae.

Crocus sativa. Ueber die Untersuchungen von G. Kuntze und A. Hilger über die *Bestandtheile des Safrans und dessen Verfälschungen* s. Jahresber. 1887. p. 88; auch **18**, 1888. p. 468; **19**, XXVII. p. 325.

Ueber eine *neue* Verfälschung des Safrans berichtet M. Adrian. Derselbe fand einen sonst ganz gut aussehenden Safran dadurch verdächtig, dass derselbe beim Zusammendrücken geformte Massen bildete, während echter Safran elastisch ist, daher nach Aufhebung des Druckes in den ursprünglichen Zustand wieder zurückzukehren bestrebt ist. Ferner trat beim Eintragen des verdächtigen Safrans in conc. Schwefelsäure nur vorübergehend die charakteristische indigoblaue Färbung auf, vielmehr wurde die Flüssigkeit rosenartig gefärbt. Die Asche wurde als neutrale Salze gewogen und an Sulfaten gefunden bei echtem Safran 7,145, bei dem gefälschten 26,40 %. Die weitere Untersuchung dieser Asche zeigte, dass der in Frage stehende Safran mit etwa 40 % fremden Salzen beschwert war und zwar waren zu 60 g Safran hinzugefügt worden: Kryst. Borax 14 g, kryst. Natriumsulfat 11,3 g, neutrales Kaliumtartrat 10,1 g, Kochsalz 0,1 g und Ammoniumnitrat 3,14 g. (**75**, 1889. T. 19. p. 98; **19**, XXVII. p. 426; **134**, 1889. p. 132 u. 173; **116**, 1889. p. 134; **99**, 1889. p. 175.)

Lehmann berichtet über Safran, der aus etwa 14/15 Calendulablüthen und etwa 1/15 echtem Safran bestand. Die Calendulablüthen waren mit Fuchsin gefärbt. Die Fälschung liess sich leicht nachweisen, indem schon beim Einlegen in Wasser der Theerfarbstoff von letzterem gelöst wurde. (**133**, 1889. p. 293; **134**, 1889. p. 348; **51**, 1889. p. 221.)

J. Schirmer berichtet über einen Safran, welcher erst reichlich mit Glycerin oder Syrup getränkt und dann in Quarz oder Schwerspath gewälzt war. (**134**, 1889. p. 714; **133**, 1889. p. 824.)

Berthelot untersuchte einen spanischen Safran, welcher, äusserlich kaum von echtem zu unterscheiden, nicht weniger als 40 % fremde Salze enthielt, bestehend aus Borax, Natriumsulfat und Kaliumtartrat. (**75**, 1889. T. 19. No. 3; **36**, 1889. p. 313.)

Auch E. M. Holmes berichtet über neue Safranverfälschungen durch Beschwerung mit löslichen Salzen. Die Untersuchung der Asche, die nach der Pharmakographia bei echtem Safran 5 bis 6 % nicht übersteigen darf, während von der deutschen Reichspharmakopöe bis 8 % zugelassen werden, ist von der grössten Wichtigkeit. Das Verpuffen bei der Einäscherung von Safran deutet auf Beschwerung mit Salpeter hin, der ja auch im kalten Auszug mittels der Ferrosulfatschwefelsäurereaction leicht nachgewiesen werden kann. (**91**, 1889. No. 974; **101**, 1889. p. 92; **19**, XXVII. p. 518; **116**, 1889. p. 161.)

Digitized by Google

E. Ferrand fand bei einem Safran, welcher sich von unverfälschtem nur durch sein höheres spec. Gewicht unterschied, bei Betrachtung mit der Lupe die einzelnen Stigmata mit einem krystallinischen Ueberzug versehen, der sich beim Einweichen des Safrans in Wasser ablöste. Die Analyse des krystallinischen, gefärbten Pulvers liess es als Baryumsulfat erkennen, welches mit Honig vermengt war. In 100 Th. Safran fanden sich 29 Th. Baryumsulfat und 11—12 Th. Honig. Diese Mischung war sehr kunstvoll gefärbt und so kunstvoll auf die Stigmata vertheilt, dass man mit blossem Auge die Verfälschung nicht entdecken konnte. (**75**, 1889. T. 20. p. 307; **19**, XXVII. p. 1143; **134**, 1889. p. 630.)

Eine *kolorimetrische Werthbestimmung des Safrans* schlägt B. S. Procter vor, von der Voraussetzung ausgehend, dass die Färbekraft des Safrans den Werth desselben bedinge. Nachdem der Safran zunächst mit Aether geschüttelt wurde, um die Abwesenheit von Anilinfarben zu constatiren, wird eine abgewogene Menge (0,06 g) mit kleinen Mengen (7,5 g) Alkohol und Wasser abwechselnd ausgezogen, bis der Safran erschöpft ist. Die Flüssigkeit wird nun auf 60 cc gebracht und entspricht jetzt bei echtem Safran einer Lösung von 0,84 g Kaliumbichromat in 60 cc Wasser. Aber der genauere Farbwerth kann erst bei grosser Verdünnung mit Wasser erkannt werden. Man misst daher einen Theil der erhaltenen Tinktur ab, verdünnt mit einer bestimmten reichlichen Menge Wasser und vergleicht in gleichweiten Reagensgläsern. Auf diese Weise prüfte Procter mehrere gefälschte Safransorten und fand darin nur $^{2}/_{5}$, $^{2}/_{3}$, $^{1}/_{3}$ und $^{1}/_{8}$ echten Safran. Die einmal angefertigte Normal-Lösung aus echtem Safran oder aus Kaliumbichromat ist dauernd haltbar. (**91**, 1889. p. 801; **36**, 1889. p. 375.)

Iris florentina. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist tetrarch. Im Centrum liegt ein Gefäss von 24 μ lichter Weite. Die Erstlingsgefässe sind nicht deutlich strahlig angeordnet, sondern liegen in vier Gruppen zu je vier bis sechs vor dem Pericambium, dahinter je ein Spätling von ca. 10 μ lichter Weite. Die Zellen der Endodermis sind wenig gestreckt und noch dünnwandig, nur bei einigen vor den Siebtheilen liegenden beginnt eine Verdickung von den Radialwänden aus platzzugreifen. Auf die Endodermis folgen zwei Reihen parenchymatischer Rindenzellen und die Epidermis mit den Wurzelhaaren. — Im Verlaufe des Wachsthums tritt eine Vermehrung der Gefässbündel ein. Die Endodermiszellen verdicken sich erheblich, und zwar geben ihnen die Verdickungsschichten ein hufeisenförmiges Aussehen. Die Anzahl der Rindenzellreihen hat sich in einer 4 mm starken Wurzel nicht vermehrt. Im allgemeinen zeichnet sich die Wurzel dieser Pflanze durch geringe Zahl der Gefässe aus. — Der Bau der Hauptwurzeln unterscheidet sich kaum von dem der Nebenwurzeln. Nur tritt die Sklerotisirung der Endodermis später ein, da infolge

Digitized by Google

des stärkeren Dickenzuwachses die Endodermis länger dem Wachsthum zu folgen im Stande sein muss. So ist die Endodermis einer zwölfstrahligen, 1,6 mm starken Hauptwurzel kaum stärker als die der oben beschriebenen 0,2 mm starken Nebenwurzel. (**19**, XXVII. p. 506.)

Labiatae.

Ueber die *Behaarung unserer Labiaten, Scrophularineen* und *Solaneen* hat F. A. Hoch vergleichende Untersuchungen angestellt, als deren Ergebniss sich sagen lässt, dass die Behaarung der Pflanze als ein Gattungsmerkmal im Allgemeinen angesehen werden kann, dass also die natürliche Verwandtschaft der Pflanzen auch in den Haarformen, welche bei bestimmten Gruppen auftreten, ausgeprägt sei. Die Labiaten besitzen mehrzellige, warzige Haare (Menthoideen, Saturejeen) oder knotig verdickte Haare (Stachydeen); Melissineen und Monardeen haben Haare und Drüsen von verschiedenem Bau. Die Haarformen der Scrophularineen schliessen sich an die der Labiaten an, bei Solaneen treten Drüsenhaare am häufigsten auf, welche wohl die Träger des üblen Geruches vieler Pflanzen dieser Familie sind. (**124**, 1889. p. 520.)

Dracocephalum Moldavica. Die Blumenblätter dieser in Südrussland einheimischen Labiate werden in ihrer Heimath als Ersatzmittel für Thee verwendet und zu diesem Zwecke, mit Honigwasser besprengt, im Ofen getrocknet. (**36**, 1889. p. 168.)

Lamium album. Nach Angaben von Florian dürfte das neuerdings entdeckte Alkaloïd Laminin (Jahresber. 1888. p. 66) aus Calciumsulfat bestehen. (D. Med. Ztg. 1889. p. 478; **36**, 1889. p. 377.)

Lycopus virginicus. Durch Destillation des Krautes erhielt F. Hennessy ein ätherisches Oel von gelber Farbe. Kaltes Wasser entzog der Droge 10 % eines Gemenges, in dem Eiweiss, Gummi, etwas Gerbstoff und Extractivstoff nachgewiesen wurde. Alkohol löste 12 % eines Gemisches von Chlorophyll, Harz, bitterem Extractivstoff. (**6**, 1889. No. 2; **19**, XXVII. p. 516.)

Ueber *Lycopus virginicus* s. auch **99**, 1889. p. 446.

Mentha piperita. Ueber die *Unterscheidung der Pfefferminzblätter von denjenigen von M. viridis* nach Jos. Schrenk siehe Jahresber. 1888. p. 67; auch **116**, 1889. p. 58.

Micromeria Douglassii ist eine strauchartige Labiate Californiens und heisst dort Yerba Buëna. Die Pflanze riecht stark aromatisch-süsslich. Das getrocknete Kraut dient als Fieber- und Wurmmittel. (**36**, 1889. p. 168.)

Nepeta Cataria L. In der Katzenminze haben Myers und Hillespin eine bitterschmeckende Substanz, die sich in Aether und besser noch in Weingeist löst, jedoch kein Glykosid, sondern eine Säure ist, isolirt. Ausserdem fanden M. und H. in der Katzenminze 0,3 % ätherisches und eine kleine Menge fettes Oel. (**6**, 1889. p. 555; **134**, 1889, p. 782.)

Orthosiphon stamineus Benth. Den auch nach Schweden ge-

Digitized by Google

langten und als Mittel gegen Blasenleiden empfohlenen Thee der Blätter dieser Labiate bespricht R. F. Fristedt. Die in Schweden vorgekommene Droge besteht aus den Blättern und jüngeren Zweigspitzen; die Blätter sind gestielt, eirund, grob gezähnt, spitz mit keilförmig abgerundeter oder (bei den oberen Blättern) herzförmiger Basis. Die Identificirung der Blätter wird dadurch erschwert, dass die Blätter in eigenthümlicher Weise präparirt und wie chinesischer Thee behandelt worden sind, so dass sie gradezu einige Male für Souchongthee angesehen wurden. Ihre Farbe ist dadurch dunkel geworden, doch ist das Aroma nicht verloren gegangen. Fristedt benutzt für die Droge die Bezeichnung Javathee. Im Uebrigen wird auf die Mittheilungen in Jahresber. 1886. p. 57 u. 1887. p. 91 verwiesen. (**53**, 1889. p. 333; **134**, 1889. p. 323; **36**, 1889. p. 469.)

Pycnanthemum linifolium Pursh., eine nordamerikanische Labiate, wird in ihrer Heimath gegen Dyspepsie und Unterleibsbeschwerden angewendet. H. T. Painter erwähnt ein Extractum fluidum pycnanthemi, aus dem Kraute mit 1 Theil Alkohol und 3 Theilen Wasser hergestellt; ferner einen Syrup. pycnanthemi, welcher aus 25 Theilen Fluidextract und 25 Theilen Zuckersyrup bereitet wird. Der Syrup soll gut zu nehmen sein. (**6**, 1888. No. 12; **19**, 1889. p. 233; **51**, 1889. p. 93.)

Scutellaria lanceolaria. Durch Extraction der fein geschnittenen Wurzel mit Aether und Ausschütteln der Aetherlösung mit Natronlauge erhielt D. Takahashi einen krystallinischen Körper, das *Scutellarin*, welches in die wässerige alkoholische Lösung übergeht und aus dieser durch Säuren als gelber flockiger Niederschlag ausgeschieden wird. Das Scutellarin bildet geruch- und geschmacklose, gelbe, glänzende, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 199—199,5°; unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; löslich in Natronlauge oder Sodalösung, in letzterer ohne Ausscheidung von Kohlensäure. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, auf Wasserzusatz wird es unverändert gefällt; in conc. Salpetersäure löst es sich mit rother Farbe. Fehling'sche Lösung wird durch das Scutellarin, auch nach dem Kochen mit starker Salzsäure, nicht reducirt. Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung von Scutellarin grün. In einer Mischung von conc. Schwefelsäure mit 5% Kaliumnitrit löst sich Scutellarin mit rother Farbe; mit Phenylhydrazin giebt es keine Verbindung. Silbernitrat und Bleiacetat fällen es aus der alkoholischen Lösung nicht; alkoholische Bleiessig- und Kupferacetatlösungen geben einen gelbrothen Niederschlag. In Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit Brom behandelt geht das Scutellarin in einen in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 250° unter Zersetzung schmelzenden Körper über, dessen Brombestimmung zu keinen übereinstimmenden Zahlen führte. Die Zusammensetzung des Scutellarins ist $C_{20}H_8O_3$. Verf. hält dasselbe für ein Phenol und möglicherweise für ein

Digitized by Google

Isomeres des von F. Mylius dargestellten α- u. β-Juglons. (**32**, 1889. p. 100; **133**, 1889. p. 569.)

Scutellaria lateriflora L. In dieser früher als Mittel gegen Wasserscheu empfohlenen Pflanze fanden Myers und Hillespin einen in Petroläther, Aether und sehr leicht in Alkohol löslichen glykosidischen Bitterstoff, welcher in sternförmigen Gruppen von Nadeln krystallisirte, dagegen ätherisches Oel nur in Spuren, ausserdem 4,20 % Schleim, 2,90 Dextrin und 2,40 Glykose; die Asche betrug 14, die Cellulose (incl. verwandter Körper) 55,28 %. (**6**, 1889. p. 555; **134**, 1889. p. 782.)

Lauraceae.

Die *Anatomie des Holzes der Laurineen* hat E. Knoblauch studirt. (**124**, 1889. p. 519.)

Cinnamomum xanthoneuron. Ueber die Massoi-Rinde, von welcher das Museum der Pharmaceutical Society Exemplare aus Haarlem zum Geschenke erhielt, bringt E. M. Holmes sehr interessante Mittheilungen. Die fragliche Rinde stammt von dem in Neu-Guinea einheimischen Cinnamomum xanthoneuron Bl. und bildet 3—4 Linien dicke Stücke, mit dünner, unebner, dunkler Aussenschicht, unter welcher eine körnige Schicht liegt, deren weisse Sklerenchymbündel unregelmässig in paralleler Richtung zur Oberfläche angeordnet sind und nur in der Nähe der Innenfläche zwei fast regelmässige Linien bilden. Der der Innenfläche zunächst liegende Theil, der dunkler gefärbt ist und mehr als 1/3 der ganzen Rinde bildet, zeigt zahlreiche dünne Markstrahlen und ist der Hauptsitz des aromatischen Princips. Die Rinde hat einen stechenden Geschmack, ihr Aroma erinnert an dasjenige von Kokosmilch, aber auch an eine Mischung von Zimmt und Raute. Ausser dieser Art von Massoi-Rinde giebt es aber in den Bazaren von Java zwei andere Rinden, denen derselbe Namen und dieselben Heilkräfte bei Kolik, Diarrhöe und krampfhaften Leiden zugeschrieben werden. Die eine derselben stammt von dem auf Java und Sumatra, anscheinend auch auf Borneo wachsenden *Cinnamomum Kiamis Nees* und bildet Röhren wie Zimmtröhren, ist aber dicker, aussen etwas runzlig, ausserordentlich hart und holzig, fast von horniger Consistenz, hat wenig Geruch, aber einen stechenden Geschmack und ein Aroma, das in der Mitte zwischen Zimmt und Cassia steht. Die Innenfläche ist fein gestreift, der Querbruch innen dunkel, nach aussen heller werdend. Die dritte Rinde, welche nach Teyssmann und Binnendyk die echte Massoi-Rinde sein soll, stammt von Sassafras Goesianum T. und B. und hat den Kokosmilch ähnlichen Geruch der ersten, schmeckt aber schärfer und anhaltend brennend und unterscheidet sich von derselben dadurch, dass sie nur halb so dick, auf dem Querschnitte heller, aussen schwach längsrissig und innen deutlich gestreift ist. Der Bruch ist kurz und körnig, die Sklerenchymbündel stehen rechtwinklig zur Oberfläche, die Mittelschicht ist kaum entwickelt. Die älteren Beschreibungen der Massoi-Rinde von

Digitized by Google

Hanbury und Guibourt beziehen sich alle auf die Rinde von Sassafras Goesianum. —

Aus weiteren Mittheilungen von Holmes geht hervor, dass der italienische Botaniker Beccari der als Sassafras Goesianum bezeichneten Stammpflanze einen neuen Namen gegeben hat, wonach dieselbe als einem Laurus und von Sassafras verschiedenen Genus angehörig zu betrachten ist. Beccari hat sie als Massoia aromatica beschrieben. Als charakteristisch werden die von der Endopleura tief durchbohrten und dadurch deutlich grubigen Cotyledonen betrachtet. Eine von Schimmel & Co. an Holmes gesandte, für Massoirinde angesehene Rinde mit einem Geruch nach Nelken und Muskatnüssen erwies sich als von der Massoirinde der englischen Sammlungen völlig different. Diese Pseudomassoirinde bildet aussen blassbraune, mit zahlreichen, etwa in Abständen von 1/4 Zoll über die ganze Rinde verbreiteten dunkelbraunen Warzen und mit deutlichen Längsrissen versehene, innen glatte Röhren von kurzem, wenig faserigem Bruche und scharfem, nelkenartigem Geschmack, mit dem sich gleichzeitig die Empfindung des Zusammenziehenden verbindet, oder ähnliche grössere Stücken, deren Geschmack jedoch an Sassafras erinnert und deren Aussenfläche nicht längsrissig, sondern mit einem weisslichen Flechtenboden besetzt ist. Die Röhrenstücke stimmen mit Papua Culibawan-Rinde überein, deren Ursprung unbekannt ist. Eine aus dem Haarlemer Museum erhaltene Rinde, die als diejenige von Cinnamonum xanthoneuron bezeichnet wurde, erwies sich bei mikroskopischer Untersuchung mit Massoirinde identisch. (**91**, 1889. p. 465 u. 761; **134**, 1889. p. 51 u. 263; **19**, XXVII. p. 234; **36**, 1889. p. 120 u. 372.)

Laurus nobilis. Ueber das *ätherische Oel der Blätter* (Bay-Oel) siehe ätherische Oele (Organ. Verbdgn.).

Laurus camphora. Ueber das *Campferöl* siehe ebenda.

Liliaceae.

Aus verschiedenen *Liliaceen* hat A. B. Griffiths *Salicylsäure* isolirt, indem er die zerschnittenen Drogen mit Aether extrahirte, das Filtrat vom Aether befreite, den Rückstand mit Wasser aufnahm, das Filtrat mit Kaliumcarbonat sättigte, eindampfte und zuletzt mit reiner Salzsäure destillirte; im Destillate befand sich die Salicylsäure. Griffiths fand folgende Mengen:

	Tulipa	Yucca	Hyacinthus
In Blättern	0,0989	0,1410	0,1103
„ Spitzen	0,0812	—	0,0788
„ Stengeln	—	0,1065	—
„ Knollen	0,0542	—	0,0483
„ Blüthen	Spuren	—	Spuren

(**91**, 1889, No. 997. p. 99; **19**, XXVII. p. 1049; **92**, 1889. p. 749.)

Allium Macleanii ist nach J. A. T. Aitchison die Stammpflanze des Königs-Salep (Radscha), welcher in Afghanistan als

Nahrungsmittel eine grosse Rolle spielt und insofern merkwürdig ist, als sie als wirkliche Allium-Art keinerlei Lauchgeruch besitzt. Eine Eigenthümlichkeit der Zwiebel, welche übrigens kein Stärkemehl enthält, sondern wie der Salep ihren Nährwerth dem Pflanzenschleime verdankt, besteht darin, dass die innerste Zwiebelschuppe ausserordentlich fleischig ist und den grössten Theil der Zwiebel bildet. Nur wenige äussere Schuppen von häutiger Beschaffenheit finden sich ausserdem. (**134**, 1889. p. 664; s. auch Jahresber. 1888. p. 69.)

Aloë ferox von Natal, deren getrocknete Blätter von den Eingeborenen zur Bereitung von Schnupftabak benutzt werden, hält M. Wood für diejenige Aloëart, welche die weisse Natal-Aloë liefern, obschon dort auch andere Species Verwendung zur Aloëbereitung finden. Ob die letzteren geringere Aloë liefern, wie Wood angiebt, ist allerdings zu bezweifeln. (Gardeners Chronicle 1889. p. 114; **91**, 1889. p. 704; **134**, 1889. p. 263.)

Auf seine Anfrage in Montserrat, ob die Verschiedenheit der Curaçao- und Barbados-Aloë ihre Ursache in einer Verschiedenheit der Pflanzen habe, erhielt Holmes von dort die Antwort, dass das hellere oder dunklere Aussehen seinen Grund in dem verzögerten oder beschleunigten Eindampfen des eingelieferten Aloësaftes habe, da immer 240 Liter auf einmal abgedampft würden und falls soviel nicht beisammen sei, so lange gewartet zu werden pflege. (**36**, 1889. p. 60.)

Die unter dem Namen *Musambra* bekannte *ostindische Aloësorte* ist nach D. Hooper eine wirklich in Indien bereitete Aloësorte, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach diejenige, welche Pereira früher als Salem Aloë bezeichnete. Die von Hooper in Bangalore angekaufte Musambra bildet dicke cylindrische Stücke von $^1/_2$—1 Pfd. Gewicht, ist schwarz und an Bruchstellen leberfarbig und bricht in kleine kantige Stücke, nicht in Platten oder Splitter, und zeigt grosse Porosität. In ihr liegen oft Steine und andere Verunreinigungen eingebettet. Sie riecht angenehm aromatisch und liefert ein umbrabraunes Pulver. Unter dem Mikroskope zeigen sich Aloëkrystalle, jedoch in geringerer Menge als in der in England officinellen Barbadoes Aloë. Nach einer Analyse Hooper's enthält sie 53,8 % in Wasser lösliche Theile, 10,4 % in Essigsäure lösliches und 8,5 % in Essigsäure unlösliches Harz, 21,8 % Mineralbestandtheile und 3,6 % Feuchtigkeit. Die Reactionen mit Salpetersäure entsprechen genau der Barbadoes Aloë. Nach Untersuchungen von Lawson ist die Pflanze, welche diese Aloë in Mysore liefert, Aloë vulgaris Lam., also dieselbe Species, welche auch für die letztgenannte westindische Aloësorte gilt. Die Pflanze wächst in Mysore sehr häufig, so dass der Aloëbedarf Indiens sich daraus decken liesse, ist jedoch nicht ursprünglich in Indien einheimisch. (**91**, 1889. p. 121; **124**, 1889. p. 600; **134**, 1889. p. 591; **51**, 1889. p. 393; **133**, 1889. p. 790.)

Ueber den *Nachweis der Aloë in dem Extractum fluidum*

Cascarae Sagradae berichtet Ludw. Reuter. Verfasser hat einige Versuche angestellt über das Verhalten von Reagentien zu I. reinem Extract. Aloës fluid., II. reinem Extract. Cascarae fluid. und III. zu einem Gemische aus $^1/_2$ Vol. Extract. Aloës fluid. und $^1/_2$ Vol. Extract. Cascarae fluid. Die allgemeinen Reagentien (Eisenchlorid, Quecksilberchloridlösung und Salmiakgeist, Tanninlösung, Silbernitratlösung, Bromwasser, Natronlauge, Phosphorwolframsäure, Ferricyankalium, Molybdänschwefelsäure, Essigsäureanhydrid, conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, reine Salpetersäure) haben keine praktische Bedeutung für den Nachweis der Aloë im Cascara-Extracte; auch die Bornträger'sche Reaction, auf der Violettfärbung von Aloëauszügen in Petroläther mit Ammoniak beruhend (s. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880. Heft 2), kann nicht Verwendung finden, da die Farbenunterschiede zu geringe sind. Sehr geeignet ist die Klunge'sche Cupraloinreaction, welche Verfasser in folgender Modification anwendet: Man dampft 10 bis 20 Tropfen des Extractes auf einem Uhrglase zur Trockne ein, nimmt mit kaltem Wasser auf und setzt zum Filtrat einige Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) hinzu; die Farbe wird bei Extract I eine gelbe, bei II eine blaugrüne, bei III eine gelbe werden, welche nach Zusatz von etwas Kochsalz und einigen Tropfen Alkohol bei I und III in violettroth übergeht, bei II unverändert bleibt. (**134**, 1889. 745.)

Im Anschluss hieran macht A. Conrady darauf aufmerksam, dass schon das Verhalten der in Betracht kommenden Extractlösungen gegen Wasser einen Anhalt zur Unterscheidung bietet. Das Fluidextract der Cascara Sagrada ist mit Wasser in keinem Verhältnisse mischbar, ohne dass harzige Ausscheidungen stattfinden; Aloë ist bekanntlich in siedendem Wasser fast ganz löslich und behält nach dem Erkalten noch zwei Theile in Lösung, während Mischungen von Aloë und Fluidextract der Cascara Sagrada sich beim Erhitzen nicht völlig lösen und sich ein harziger Bestandtheil fest an die Glaswände anlegt. — Verfasser rügt, dass Reuter nur mit Mischungen, nicht aber mit Filtraten gearbeitet habe und sucht zu beweisen, dass bei Einwirkung verschiedener Reagentien auf die Filtrate unterscheidende Merkmale sich ergeben. Das Filtrat des wässerigen Auszuges des Cascaraextractes ist schwach gelblich gefärbt; bei vorhandener Aloë ist das Aussehen dunkler röthlich, der Trockenrückstand von verschiedenem Aussehen und lassen sich wohl auch Grenzzahlen für den Rückstand des wässerigen Auszuges feststellen. — Auf Zusatz von Tannin zu dem filtrirten Auszuge des Cascara-Extractes entsteht weder Niederschlag noch Farbenreaction, während bei Aloëzusatz ein gelber, in der Wärme sich wieder lösender Niederschlag erhalten wird. — Bei Einwirkung von Silbernitrat auf die Filtrate kann man beim Kochen eine sofortige Reaction nicht wahrnehmen; erst nach längerem Stehen bildet sich in der Mischung von Aloë und Cascara Sagrada ein dunkelbraunrother Niederschlag, welcher lange suspendirt bleibt, während das reine Extr. Cascarae Sagradae

Digitized by Google

eine ganz allmälig dunkel werdende Farbe zeigt, von gelb zu rosinroth bis dunkelroth übergehend, schwache Opalescenz, aber keine Trübung zeigend. — Auch die Einwirkung von Brom zeigt sehr deutliche Unterschiede; wird nämlich in die kalten Filtrate des wässerigen Auszugs je ein Tropfen Brom gebracht, so zeigt sich bei Cascara keine Reaction, während bei einer Mischung gleicher Theile Aloë und Cascara eine, auch bei Aloë allein sich zeigende Reaction eintritt, nämlich orangegelbe theilweise Fällung, während ein Theil suspendirt bleibt. (**134**, 1889. 761.)

Weitere Mittheilungen, übrigens nur polemischer Natur, veröffentlichten L. Reuter sowie A. Conrady in **134**, 1889. 770 und 779.

F. Prollius fand, dass die Aloëlösung durch den Eindampfungsprocess die Reactionsfähigkeit verliert und Aloëextract die Klunge'sche Reaction nicht giebt. Es geht hierbei eine Umwandlung des Aloïns, auch schon bei längerem Stehenlassen der Lösung, vor sich, so dass die Reaction, so scharf und deutlich sie mit frischer Aloëlösung eintritt, bei alten Lösungen nicht verwendbar ist; sie tritt ferner nicht bei Präparaten, welche neben Aloë noch andere Substanzen enthalten, ein. (**14**, 1889. p. 252; **38**, 1889. p. 91; **101**, 1889. p. 114.)

Fritillaria imperialis. Ueber Imperialin s. Alkaloïde (Organ. Verbdgn.).

Smilax Sarsaparilla. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,35 mm starke Nebenwurzel ist pentarch. Spätlingsgefässe von 7 bis 18 μ lichter Weite sind bereits vorhanden und liegen in centripetaler Richtung hinter den Erstlingen, welche eine durchschnittliche Weite von 2 bis 5 μ haben. Holzzellen füllen den Raum zwischen den Gefässen aus. Mark ist noch nicht vorhanden. Die Zellen der Endodermis sind bereits schwach verdickt, und zwar alle Seiten der Zellwände gleich stark. Jedem Gefässstrahl entspricht eine Durchlassstelle in der Endodermis. — Im Verlaufe des Wachsthums werden die Siebtheile durch den Zuwachs der Gefässe stark gedrückt. Die Verdickung der Endodermiszellen schreitet gleichmässig weiter fort. In älteren Wurzeln wurden bis zu 18 Gefässstrahlen angetroffen. (**19**, XXVII. p. 507.)

Die in England vorzugsweise medicinisch angewendete *Jamaika-Sarsaparille* d. h. die über Jamaika von Costarica nach Europa gebrachte Sarsaparille stammt nach Jos. Hooker nicht, wie Hanbury angab, von Smilax officinalis, sondern entspricht wahrscheinlich der von Lemaire als Smilax ornata beschriebenen Species. Der Ausspruch gründet sich auf die im Warmhause zu Kew cultivirte, auch von Flückiger (Pharmakognosie p. 292) erwähnte Smilax mit quadratischem Stiele, welche jetzt endlich zur Blüthe gelangt ist. Auch die jetzige erste Blüthe hat noch nicht unsere Kenntniss der Pflanze vollendet, da nur die männliche Pflanze blüht und die weiblichen Blüthen noch unbekannt bleiben. Sicher

Digitized by Google

scheint, dass die auf Jamaika cultivirte Smilax nicht identisch mit der Pflanze von Kew ist. Die grossen, dreieckigen, stielumfassenden Stipulae und die Keilform des Blattgrundes, welche Lemaire seiner Smilax ornata zuschreibt, ist übrigens an der Pflanze zu Kew nicht ausgesprochen. (**91**, 1889. p. 989; **134**, 1889. p. 448.)

Urginea maritima. Eine kleine *physiologisch-anatomische Studie über die Meerzwiebel* veröffentlicht C. Hartwich. Verf. hat insbesondere den Schleim näher untersucht, welcher ein besonderes Interesse dadurch gewinnt, dass er in zwei verschiedenen Formen vorkommt, einmal als grosser Tropfen, die Zellen des Parenchyms ganz oder fast ganz erfüllend, das andere Mal als Umhüllung von Raphidenbündeln aus Kalkoxalat. Letzteres Vorkommen ist kein seltenes, doch hat Verf. bei näherer Untersuchung einige Eigenthümlichkeiten beobachtet, welche aber wahrscheinlich nicht der Meerzwiebel allein zukommen dürften. Auch über die Farbstoffzellen der Scilla macht Hartwich einige Bemerkungen: ferner zeigt derselbe, dass die Meerzwiebel eine ausgezeichnete Gelegenheit bietet, die Bildung von Wundkork zu beobachten. (**19**, XXVII. p. 577.)

Linaceae.

Linum usitatissimum. George M. Beringer berichtet über *verfälschtes Leinsamenmehl,* welches an Petroläther 20,92 % Oel abgab und 3 % Asche lieferte. Das Dekokt wurde durch Jod tiefblau gefärbt; die Stärke wurde mikroskopisch als Weizenstärke identificirt. Reines unverfälschtes Leinsamenmehl gab keine Jodstärkereaction, lieferte 32 % Oel und 4,5 % Asche. Nach dem geringen Gehalte des verfälschten Leinmehles an Oel und Asche zu schliessen, dürfte eine Verfälschung mit ca. 40 % Weizenmehl vorliegen. Weizenmehl enthält, wie Beringer ferner feststellte, 2,65 % Oel und gab 1,2 % Asche. Verf. schlägt zur Aufnahme in die Pharmakopöe eine Prüfung auf Stärke, sowie auf einen Mindestgehalt von 30 % Oel (statt, wie bisher 25 %) vor. (**6**, 1889. 167; **19**, XXVII. p. 571; **101**, 1889. p. 114; **92**, 1889. p. 319.)

Lobeliaceae.

Lobelia. A. Kremel führte eine Alkaloïdbestimmung im Kraut und in der Tinctur aus und fand in ersterem 0,2 bis 0,24 %, in der officinellen Tinctur 0,03 bis 0,04 % Lobelin. (**92**, 1888. p. 407.)

Loganiaceae.

Gaertnera vaginata. Von Frankreich aus wurde ein Ersatzmittel für Kaffee beschrieben, welches neben äusserer Aehnlichkeit 0,3—0,5 % Coffeïn enthalten sollte. Lapeyrère gab an, dass diese Beeren auf Réunion sehr gemein seien und von Mussaenda borbonica abstammten; in Kew wurden dagegen die Samen

Digitized by Google

als von Gaertnera vaginata stammend bestimmt. Dieselben sind übrigens mit Kaffee garnicht zu verwechseln; sie sind kleiner wie Kaffee und ohne die Längsfurche der Kaffeebohnen. Die Farbe ist dunkel kaffeebraun, kleine eingedrückte Linien lassen die Samen gezeichnet erscheinen. Die Samen sind nach der chemischen Untersuchung von Dunstan frei von Coffeïn sowie von einem anderen Alkaloïde. (**134**, 1889. p. 727 u. 782.)

Strychnos. Ueber die *Stammpflanzen des Curare* siehe Jahresber. 1888. p. 70; auch **36**, 1889. p. 312.

Strychnos Gautheriana Pierre. Die Rinde dieser Loganiacee Cochinchinas kommt unter dem Namen Hoang Nan, Hwang Nao oder Tropical Bindweed in unregelmässigen, meist schief geschnittenen rinnenförmigen Stücken von 1 bis 5 mm Dicke in den Handel. Die Stücken sind innen graubraun, durch feine dunkle Linien zart längsgestreift, aussen von einem lebhaft hellrostfarbenen Korküberzug bedeckt, welcher an den stärkeren Stücken eine Dicke von 2,5 mm erreicht. Auch Stücke des braunen faserigen Holzes sind dazwischen, sowie Rindenstücke, welche anscheinend der Wurzel entstammen, da sie warzig behöckert sind und höchstens auf diesen Höckern etwas rostgelben Kork tragen. Der Bruch ist hart, körnig. Auf dem Querschnitte theilt eine hellgraue Linie die Rinde in zwei braune Ringe von gleicher Stärke. Zur Anwendung kommt die Tinctur der Droge; dieselbe ist ein Alterativum und wird bei Syphilis und Rheumatismus empfohlen. Die Droge enthält Strychnin und Brucin, letzteres in vorwiegender Menge. (**36**, 1889. p. 490.)

Strychnos Ignatii. In einer *geschichtlichen Studie über das Schlangenholz,* „Lignum colubrinum", bespricht F. A. Flückiger im Besonderen die anatomischen und chemischen Verhältnisse des Holzes von Str. Ignatii im Anschluss an frühere Mittheilungen über diese Strychnosart. (**19**, 1881. p. 401, 1887 p. 765; auch Jahresber. 1887. p. 99; **19**, 1889. p. 145.)

Strychnos nux vomica. Die sehr verschieden beantwortete Frage, wo beim *Strychnossamen das Hilum liegt,* beantwortet A. Tschirch auf Grund eigener in Buytenzorg (Java) angestellter Beobachtungen dahin, dass der Funiculus unzweifelhaft in der Mitte des Samens angeheftet ist, das Hilum also nicht am Rande, sondern in der Mitte des Samens liegt. (**36**, 1889. p. 259.)

Ueber die *Bestimmung des Alkaloïdgehalts in den Brechnüssen* berichtet H. Beckurts. Die Bestimmung der Gesammtalkaloïde geschah in einer von dem Verfahren Dunstan's und Short's etwas abweichenden Art und Weise. 10 g gepulverte Sem. Strychni wurden im Apparate von Soxhlet mit einem Gemische von 75 Th. Chloroform und 25 Th Alkohol ausgezogen. Von dem Auszuge wurde das Chloroform abdestillirt und nach Verjagung des Spiritus der Rückstand mit einem Gemische von 5 cc Wasser, 5 cc 10%igem Ammoniak und 5 cc Alkohol aufgenommen. Diese Lösung wurde dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Von den Chloroformausschüttelungen wurde das Chloroform abdestillirt,

der Rückstand bis zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt und mit 15 cc $^1/_{10}$ N.-Salzsäure aufgenommen, 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, Filter mit heissem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigte und mit $^1/_{100}$ N.-Natron titrirt. Aus dem Verbrauche an $^1/_{100}$ N.-Natronlösung ergiebt sich die Menge $^1/_{10}$ N.-Salzsäure, welche zur Bindung der Alkaloïde erforderlich gewesen ist. 1 cc $^1/_{10}$ N.-Salzsäure = 0,0364 Alkaloïd, bei der Annahme, dass Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen vorhanden sind. In gepulverter Handelswaare wurden nach diesem Verfahren zwischen 2,165 und 2,56 % schwankende Mengen Gesammtalkaloïd gefunden. -- Die gleichen Resultate wurden gewonnen, als 10 g gepulverter Sem. Strychni mit 5 g Aetzkalk aus Marmor und 3 g Wasser gemischt wurden und das Gemisch im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Chloroform extrahirt ward. Der Chloroformauszug wurde nach dem Absetzen filtrirt, durch Destillation vom Chloroform befreit und der sehr reine Alkaloïd-Rückstand mit 10 cc $^1/_{10}$ N.-Salzsäure aufgenommen, worauf 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, ausgewaschen und mit $^1/_{100}$ N.-Kali zurücktitrirt ward. —

Beckurts sowohl, als auch E. Dieterich fanden in Brechnüssen, sowohl solchen von Calcutta als auch Bombay, durchschnittlich 6 % mehr Alkaloïde als Rich. Cordes. Letzterer ist der Ansicht, dass nach dem Verfahren von Beckurts das in den Samen enthaltene Oel verseift wird und die mit in die ätherische Lösung übergegangene Seife einen höheren Procentsatz an Alkaloïden erscheinen liesse. Dem gegenüber führt Beckurts aus, dass grade beim vorherigen Entölen der Samen (Cordes'sche Methode) Alkaloïde aus dem Samen entzogen würden und dass dadurch die geringeren Procentsätze, welche Cordes erhalten, erklärt werden müssten. Zumal seien die von ihm und Dieterich übereinstimmend gefundenen zahlreichen Resultate überzeugender als die zwei Versuche, welche Cordes anstellte. (**36**, 1889. p. 576; **134**, 1889. p. 581; **92**, 1889. p. 779; **133**, 1889. p. 622.)

Ueber die *Bestimmung des Alkaloïdgehalts in Extractum Strychni* siehe Extracte (Galenische Präparate).

Locanthaceae.

Phoradendron flavescens Nutt. Die *amerikanische Mistel* findet sich nach Mittheilungen von H. Rusby in den wärmeren Theilen der Vereinigten Staaten bis Mexiko einerseits und New-Jersey bezw. Californien andererseits. Die Beeren werden von einigen Vogelarten gern gefressen, ohne dass letztere davon Schaden leiden. Für Menschen sind die Beeren von Phoradendron, wie auch die unserer Mistel (Viscum album), schädlich, ja sogar giftig. Long, welcher die Wirkung der amerikanischen Mistel prüfte, fand sie werthvoll zur Hemmung von Uterus-Blutungen. Als Oxytoxicum gab er in Dosen von 4 g das Fluidextract mit Erfolgen, wie sie bei Anwendung von Ergotin beobachtet wurden. Die Wirkung von Viscum album als Antispasmodicum und Emeticum

und Katharticum in grossen Dosen ist bekannt; Rusby fand in Yungas und Mapiri eine Phoradendronart, welche als Sedativum für den Uterus, sowie zur Verhütung von Abortus angewandt wird. Ueber die Bestandtheile der Droge ist nichts bekannt. (Drugg. Bull. Vol. III. No. 8. 1889. p. 255; **19**, XXVII. p. 1144.)

Lycopodiaceae.

A. H. Church theilt auf Grund seiner Untersuchungen mit, dass *Aluminium* ein constanter Bestandtheil einiger Lycopodiumspecies sei, während es in anderen Arten, wie Equisetum, Ophioglossum, Salvinia, Marsilea, Psilotum und Selaginella, fehlt. Von den Filixarten sind es nur die Baumfarne, welche aluminiumhaltig befunden wurden; bei einer Species bestanden 13 % der Asche aus Aluminium. In den Lycopodiumarten findet sich das Aluminium gebunden an organische Säuren und dient es sehr wahrscheinlich zur Neutralisation der in der Pflanze entstehenden Säuren. (**91**, 1889. No. 982. p. 846; **19**, 1889. p. 571; **134**, 1889. p. 324.)

Lycopodium clavatum. Ueber *Bestandtheile der Lycopodiumsporen* berichtet Alfons Langer auf Grund eingehender Untersuchungen, deren Ergebnisse sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen. Die Sporen von Lycopodium clavatum 1. liefern 1,55 % neutral reagirende mineralische Bestandtheile, welche hauptsächlich aus den Phosphaten des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, des Eisens und der Thonerde bestehen neben geringeren Mengen von Calciumsulfat, Kaliumchlorid, Aluminiumsilicat und Spuren von Mangan. — 2. Sie enthalten 49,34 % eines grüngelben Oeles von saurer Reaction, das sich aus 80—86,67 % einer flüssigen Oelsäure, wechselnden Mengen Glycerin und eines Gemisches fester Säuren zusammensetzt. Die flüssige Oelsäure $C_{16}H_{30}O_2$ giebt ein in Aether lösliches Bleisalz, sie gehört zur Oelsäurereihe, ihre Constitution ist als α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure zu bezeichnen. In der festen fetten Säure des Oeles ist Myristinsäure enthalten, welche wahrscheinlich den Hauptbestandtheil des festen Säuregemisches bildet. — 3. Die Sporen liefern sowohl beim Erwärmen als beim Kochen mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,32 Monomethylamin. — 4. Die trockene Handelswaare giebt 0,857 % Stickstoff. — 5. Die Sporen enthalten zum mindesten 2,12 % Rohrzucker. — 6. Sie oxydiren, mit Alkohol macerirt, diesen zu Acetaldehyd; eine Eigenschaft der Sporen, welche durch deren Fähigkeit, Sauerstoff in Form des Ozons zu verdichten, ihre Erklärung findet. — 7. Sie geben bei Einwirkung von schmelzendem Aetzkali a) einen braunen, harzigen, stickstofffreien Körper von fäkalem Geruche und saurer Reaction; b) in Aether, Wasser, nicht in Chloroform lösliche, stickstofffreie, nadelförmige Krystalle, ein Benzolderivat, das mit Protocatechusäure in naher Beziehung steht. — Die von Flückiger festgestellte Thatsache, dass ein flüchtiges Alkaloïd in den Sporen, jedoch in sehr geringer Menge, enthalten ist, bestätigt Verf. insofern, als 8 kg

Digitized by Google

Lycopodiumsporen mit säurehaltigem Wasser ausgekocht, bei der Destillation dieser Abkochung mit Aetznatron Spuren eines Alkaloïds gaben. (**19**, XXVII. p. 241 u. 289; **36**, 1889. No. 22. p. 340; **116**, 1889. p. 163; **133**, 1889. p. 263; **92**, 1889. p. 319.)

Die Bestandtheile des Lycopodiumöles wurden weiterhin von A. Bukowsky einer Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse von den durch Langer (s. oben) veröffentlichten einigermaassen abweichen. Bukowsky erhielt aus frischen selbst gesammelten Sporen 44,5 % eines neutralen, nicht trocknenden Oeles, das selbst bei — 22° C. noch nicht erstarrte und bei 18° ein specifisches Gewicht von 0,925 besass. Als Bestandtheile des Oeles wurden gefunden: Phytosterin $C_{25}H_{42}O$ = 0,3 %, eine feste, Lycopodiumsäure genannte Säure, $C_{18}H_{36}O_4$, welche mit Dioxystearinsäure isomer ist, Schmelzpunkt 90 bis 92° = 2 %, Oelsäure 80 %, Arachinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure zusammen 3 %, Glycerin 8,2 %. Langer hatte erheblich weniger Glycerin, ferner Myristinsäure und α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure aufgefunden; diese beiden letzteren Säuren konnte Verf. nicht nachweisen. Er folgert daraus und aus den abweichenden Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Oeles, dass L. mit altem, ranzig gewordenem Lycopodium arbeitete, was auch indirekt aus der Arbeit von L. hervorzugehen scheint, indem derselbe angiebt, ein saures Oel erhalten zu haben, welches „ursprünglich wohl neutral gewesen sei". (**133**, 1889. p. 359; **134**, 1889. p. 472 u. 597; **51**, 1889. p. 300; **92**, 1889. p. 566.)

A. Langer veröffentlicht die Gründe bezw. die Ergebnisse der Untersuchungen, welche ihn dahin führten, die zu 80 % im Lycopodiumöl vorhandene flüssige Lycopodiumölsäure nicht als Oleïnsäure, sondern als α-Decyl-β-Isopropylacrylsäure mit der Formel $C_{16}H_{30}O_2$ anzusprechen. (**19**, 1889. p. 625.)

Magnoliaceae

Drimys Winteri Forster. Eine *Untersuchung der echten Winter-Rinde* haben P. N. Arata und Fr. Canzoneri ausgeführt. Die getrocknete frische Rinde gab 13,7 % Feuchtigkeit, 3,8 in Aether, 6,4 in Alkohol, 14 in Wasser und 12,8 % in angesäuertem Wasser lösliche Substenz, sowie 49,2 % Holzfaser. Als die in Aether löslichen Stoffe ergaben sich ätherisches Oel, Fette, Harz und Wachs, als in Alkohol lösliche Substanzen röthliche Harze, welche nicht krystallisirten und theilweise von Bleiacetat gefällt wurden. Citronensäure, welche man nach der antiskorbutischen Wirkung in der Rinde vermuthete, wurde darin nicht aufgefunden. Die Rinde lieferte 3,338 % Asche, welche aus Eisenphosphat 3,799, H_2SO_4 9,374, CO_2 13,6, H_3PO_4 4,625, Calciumoxyd 11,064, Magnesiumoxyd 5,751, Kalium- und Natriumoxyd 47,725, HCl 1,309, Kieselsäure 2,509 % bestand. Das *ätherische Oel*, zu 0,64 % gefunden, ist rechtsdrehend und siedet zum grössten Theile bei 260—265°. Der bei dieser Temperatur siedende Antheil, von **Arata und Canzoneri als *Winteren* bezeichnet, besitzt eine Dampf-**

Digitized by Google

dichte von 11,77 und scheint ein Triterpen darzustellen. Mit gasförmiger Salzsäure giebt es eine kampferähnlich riechende flüssige Verbindung, mit Salpetersäure ein gelbrothes krystallinisches Harz. Jod wird davon gelöst und mit Pikrinsäure giebt es eine gelbrothe krystallinische Verbindung. (The Drugg. Bull. 1889. p. 140; **19**, 1889. p. 813; **134**, 1889. p. 388.)

Illicium verum. Wie bereits im Jahresber. 1888. p. 72 mitgetheilt, ist Illicium verum von Hooker als Stammpflanze des Sternanis erkannt worden. Weiterhin ist noch zu erwähnen, dass I. anisatum L. mit I. japonicum Siebold und mit I. religiosum Sieb., der Stammpflanze der Sikkimifrüchte, identisch ist. Nicht unwahrscheinlich ist es, sagt Karsten, dass ausser Illicium verum Hook. noch andere asiatische Arten anisduftende Früchte geben, dass der Clusius'sche Philippinen-Anis, der Typus der Gattung Badianifera L. und vielleicht auch der eigentliche, westchinesische Sternanis von Arten gesammelt werden, die von dem in den Südküsten-Cantonen wachsenden Illicium verum Hook. verschieden sind. Das Prioritätsgesetz fordert, dass diese Arten, statt Illicium: Badianifera anisata, B. Sanki, B. vera, B. floridana, B. parviflora etc. genannt werden. (d. **36**, 1889. p. 491; **124**, 1889. p. 17 u. 37.)

Ueber die *Sternanis-Industrie Tonkins* bringt R. Blondel sehr interessante Mittheilungen. (**75**, 1889. No. 12; **134**, 1889. p. 785.)

Im Jahre 1889 wurde wiederum die *Substitution des Sternanis durch Sikkimifrüchte* beobachtet und zwar in Newyork; in einer grösseren Anzahl Kisten fand sich ein Gemisch beider Drogen vor. (**134**, 1889. p. 449.)

Magnolia glauca. Die Blätter, welche nach Mittheilungen von Maisch in frischem Zustande zum Ersatz unauslöschlicher Tinte zum Zeichnen benutzt werden, hat W. F. Rawlins untersucht. Die Blätter sind 3—6 Zoll lang, 1½—2 Zoll breit, elliptisch, gestielt, lederartig, oben dunkelgrün, unten graugrün, mit vorspringender Mittelrippe. Die von Rawlins angestellte chemische Untersuchung ergab das Vorhandensein eines ätherischen Oeles, von sehr angenehmem fenchelartigen Geruch, etwa 1 Drachme in 3 Pfd. im September gesammelter Blätter, und eine fluorescirende, bitter schmeckende, aus Chloroform krystallisirende Substanz, die mit dem Magnolin von Procter nicht identisch zu sein scheint, ausserdem Tannin und verschiedene allgemein verbreitete Pflanzenstoffe, jedoch keine Stärke. (**6**, 1889. p. 6; **19**, XXVII. p. 332; **134**, 1889. p. 119; **92**, 1889. p. 418.)

Malvaceae.

Althaea officinalis. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist tetrarch. Im Centrum liegt ein 22 μ weites, secundäres Gefäss. Die primären Gefässe sind zu je fünf bis sieben in einem Strahle angeordnet und 5 bis 10 μ weit. Das secundäre

Digitized by Google

Gefäss ist bereits von Tracheïden umsäumt. Die Endodermis ist verkorkt; ihre Zellen sind parallelepipedisch, tangential gestreckt. Drei Reihen Parenchymzellen bilden die Rinde und sind bereits im Absterben begriffen. Umgeben sind sie von der Epidermis, deren Zellen typische Form besitzen. Im Verlaufe des secundären Dickenzuwachses vermehren sich Tracheïden und secundäre Gefässe. Die Weite der letzteren beträgt 10—25 μ. In der Nähe der Siebbündel entstehen in der Rinde Bastzellgruppen. Im Pericambium findet centripetale Korkbildung statt; die primäre Rinde wird abgeworfen. — Eine 0,35 mm starke Wurzel ist tetrarch. Die primären Gefässstrahlen treten noch deutlich hervor. Ein- bis zweizellreihige primäre Mark- und Rindenstrahlen setzten sich durch die Rinde bis zum Kork fort. Die Anzahl der Siebtheile hat sich vermehrt. In das Phloëmparenchym eingebettet liegen Gruppen von 2 bis 7 Bastzellen. Die secundäre Rinde besteht aus 3 bis 4 concentrischen Reihen regelmässiger parallelepipedischer Korkzellen. (**19**, XXVII. p. 500.)

Melanthiaceae.

Chamaelirium luteum wird von Pitman als ein auf die Gebärmutter wirkendes, die Menstruation beförderndes und die Drüsenabsonderungen regulirendes Medicament in Dosen von 0,5 empfohlen; doch enthält die Pflanze ein die Herzthätigkeit stark herabsetzendes Princip, angeblich glykosidischer Natur, welches Vorsicht bei ihrer Anwendung dringend geboten erscheinen lässt. (**91**, 1889. p. 552; **134**, 1889. p. 712.)

Meliaceae.

Narogamia alata. Ueber die Eigenschaften und Wirkung der bereits im Jahresber. 1887. p. 104 beschriebenen Droge berichtet E. Ghillany. (**124**, 1889. p. 279; **51**, 1889. p. 220.)

Menispermaceae.

Ueber eine in Mexiko (Mixteka) wachsende Pflanze, welche im Stande sein soll, für den Hypnotismus charakteristische Erscheinungen hervorzurufen (?!), wird berichtet. Die Pflanze soll der *Anamirta Cocculus* verwandt sein. (Drugg. Bull. 1889. p. 149; **19**, 1889. p. 814; **36**, 1889. p. 295.)

Mimosaceae.

Erythrophloeum Laboucherii, eine dem bekannten afrikanischen E. Guineense nahestehende Art (im Jahresber. 1887. p. 75 als auf den Seychellen einheimische Stammpflanze der Sassy- oder Mancona-Rinde genannt), wurde von F. von Mueller auch in der Gegend von Melbourne angetroffen. E. Fordii kommt in Süd-China vor; E. Guineense Don., Syn. E. ordale Bolle, E. judicale Procter, die andere Stammpflanze der Mancona, wächst an der Sierra Leone. (d. **36**, 1889. p. 468; **134**, 1889. p. 323.)

Digitized by Google

Prosopis glandulosa Torr., Syn. Algarobia glandulosa, ist die Stammpflanze des Chicle-Gummis oder Mezquite-Gummis, welches aus Tuxpan in Yucutan in grossen Mengen als Kaumittel nach den Vereinigten Staaten exportirt wird. Es wird in geschmolzenem Zustande mit Zucker versetzt, aromatisirt und in Bonbonform gebracht. (a. Western Drugg. 1889. p. 176; d. **134**, 1889. p. 448; **36**, 1889. p. 514.)

Myristicaceae.

Myristica surinamensis. E. Valenta untersuchte das unter dem Namen *Ucuhubafett* in den Handel kommende gelbbraune, eigenthümlich aromatisch riechende, ziemlich consistente, bei 39° schmelzende Fett, welches nach Tschirch von M. surinamensis, nach Schädler von M. becuhiba stammt. Dasselbe enthält 93,4 % Fettsäuren, darunter 8,8 % freie Fettsäuren. Die feste Fettsäure besteht ausschliesslich aus Myristinsäure, die flüssige aus Oelsäure, und zwar enthält das rohe Fettsäuregemenge etwa 90 % Myristinsäure neben etwas Harz und Wachs und etwa 10 % Oelsäure. (**126**, 1889. 3; **134**, 1889. p. 245; **19**, 1889. p. 184; **51**, 1889. p. 125; **133**, 1889. p. 279.)

Myrsineaceae.

Embelia Ribes. Ueber den Gehalt der Früchte an Embeliasäure, über die Eigenschaften dieser Säure, dessen Ammoniumsalz ein wirksames Bandwurmmittel ist, berichtete C. J. H. Warden (s. Jahresber. 1888. p. 79; auch **19**, XXVII. p. 40; **124**, 1889. p. 21).

Myrtaceae.

Von einer *Myrtacee* stammen anscheinend die aus Indien kommenden, als Gram bezeichneten kleinen Früchte. (**36**, 1889. p. 373.)

Caryophyllus aromaticus. W. F. Swain bestimmte in mehreren Handelssorten von Gewürznelken den Gehalt an *fettem und ätherischem Oele,* und erhielt Resultate, welche mit den von Hesse angegebenen gut übereinstimmen:

1. 22 % ätherisches Oel, 4 % fettes Oel aus ganzen Nelken.
2. 21,5 „ „ „ 3,5 „ „ „ „ „ „
3. 26,6 „ „ „ 1,33 „ „ „ „ gepulvert. Nelken.
4. 25,5 „ „ „ 1,50 „ „ „ „ „ „

Das spec. Gewicht des ätherischen Oels wurde zu 1,02, 1,012, 1,011 und 1,023 gefunden, während die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten dasselbe zu 1,05 angiebt. Bei 6 Sorten wurde der Siedepunkt zwischen 235 bis 245° C. gefunden. (Proceedings of the Amer. Pharm. Assoc. 1888; durch **19**, 1889. p. 419.)

Eucalyptushonig, welchen Guilmeth (s. Jahresber. 1887. p. 110) in Australien aufgefunden haben wollte und welcher von Caraman gegen alle möglichen Krankheiten empfohlen wurde, ist nach einer Mittheilung des Australian Journal of Pharmacy 1889. Febr. ein schwindelhaftes Präparat; dasselbe ist lediglich eine mechanische

Digitized by Google

Mischung von Eucalyptusöl und gewöhnlichem Honig. (**6**, 1889. No. 5; **19**, XXVII. p. 717; **134**, 1889. p. 389.)

Eine Anfrage seitens L. Reuter bei einem längere Zeit in Australien lebenden Gelehrten lässt ihn dem australischen Journal of Pharmacy zustimmen, welches den „Eucalyptushonig" als „neuesten australischen Schwindel" bezeichnet. (**19**, XXVII. p. 873; **36**, 1889. p. 611.)

Eucalyptus-Kino. Ueber dieses in Australien als adstringirendes Arzneimittel verwendete Produkt giebt J. H. Maiden authentische Aufklärungen. Dasselbe ist kein Extract, wie Pereira früher angab, sondern eine natürliche Ausschwitzung. Nach ihrem Verhalten zum Weingeist und Wasser unterscheidet sich die Kino-Eucalyptus in drei Gruppen: 1. Eucalyptus, welche Kino geben, das sich in Weingeist und Wasser vollkommen auflöst und rubinrothe Tincturen bezw. wässerige Solutionen liefert. Das Kino dieser Gruppe (Rubin-Kinos) bricht in eckige Stücke, ist schwer zerreiblich und liefert kein feinstes Pulver. Setzt man Blei- oder Kupferacetat zu einer mässig starken Lösung, so bildet sich ein so festes gelatinöses Präcipitat, dass die Proberöhre umgekehrt werden kann, ohne dass die Masse ausfliesst. Zu dieser Gruppe gehören folgende Eucalyptusarten: E. amygdalina Lab., E. eugenioides Sieb., E. haemastoma Sm., E. macrorrhyncha F. v. Mueller, E. pilularis Sm., E. piperita Sm., E. Sieberiana F. v. M. (E. virgata Sieb.), E. stellulata Sieb., E. milliodora E. Cuom., E. obliqua L' Hér. — Als eine Unterabtheilung dieser Rubin-Kinos könnte man die faserigen Kinos aufstellen, bei denen einzelne Stücke fest oder mehr locker mit Stücken faseriger Rinde verbunden sind. Dahin gehören namentlich die Kinos von Eucal. obliqua und E. macrorrhyncha, doch haben auch E. piperita u. A. faserige Rinden. — 2. Eucalyptus, deren Kinos sich in Weingeist nur zu einem sehr geringen Theile klar lösen und dabei reichlichen körnigen Absatz von Gummi geben. Kaltes Wasser löst diese sog. Gummi-Kinos fast vollständig. Zu feinstem Pulver lässt sich auch kein Kino dieser Gruppe bringen, und verschiedene Metallacetate geben gelatinöse Fällungen. Hierher gehören die Kinos von folgenden Eucalyptusarten: E. leucoxylon F. v. M., E. paniculata Sm., E. resinifera Sm., E. robusta Sm., E. saligna Sm. und E. siderophloia Benth. — 3. Eucalyptus, deren Kinos Lösungen von verschiedenen Schattirungen, von Citronengelb bis Orangebraun, geben. Die alkoholische Lösung ist constant trübe und wird erst nach langem Stehen klar. Die wässerigen Lösungen werden beim Kochen klar (Catechin?). Diese „trüben Kinos" lassen sich äusserst leicht pulvern und geben in Lösung mit Kupfer- oder Bleiacetat nur eine sehr unbedeutende gelatinöse Fällung. Hierher gehört das Kino folgender Eucalyptusarten: E. goniocalyx F. v. M., E. hemiphloia F. v. M., E. rostrata Schl., E. punctata D. C., E. odorata Behr., E. Gunnii Hook., E. Stuartiana F. v. M., E. viminalis Labill., E. terminalis F. v. M., ferner Angophora lanceolata Cav. und A. intermedia D. C., welche wie die

Digitized by Google

genannten Eucalyptusarten orangebraune Solutionen geben. Rubinrothe Lösung giebt das Kino von E. corymbosa Sm., hellgelbe bis orangebraune die von E. microcorys F. v. M. und E. maculata Hook., die sich von einander dadurch unterscheiden, dass das Kino von E. microcorys sich äusserst leicht löst und dasjenige von E. maculata Aether gelb färbt. Verschiedene Eucalyptus dieser Gruppe enthalten wohlriechendes ätherisches Oel (E. maculata, E. punctata und E. lanceolota).

Die Frage, woher das Botany Bay Kino des australischen Handels kommt, beantwortet Maiden auf Grund seiner Ausführungen mit Bestimmtheit dahin, dass die gewöhnliche Ableitung von E. resinifera vollständig irrig ist. — Für die Gegenwart können alle zu der Gruppe der Rubin-Kinos gehörigen Eucalypten und nicht minder die „trüben Kinos", mit Ausnahme von E. microcorys und E. maculata, zur Gewinnung von Kino, das den Anforderungen der britischen und amerikanischen Pharmakopöe entspricht, benutzt werden. — Die Gelatinisation der Kinotincturen, welche jedoch ausbleibt, wenn man ganz frisches, d. h. nicht über 2 Jahre altes Kino gebraucht, kommt ausschliesslich den Rubin-Kinos zu und scheint von erweichtem Phlobaphem herzurühren. (**91**, 1889. (3) p. 221 und 331; **134**, 1889. p. 735.)

Myrcia acris. Chemische Untersuchungen über das *Bayöl* s. Aetherische Oele (Organ. Verbdgn.).

Myrtus communis. Ueber das ätherische Oel der Blätter (das Myrtenöl und Myrtol) siehe Aetherische Oele (Organ. Verbdgn.).

Syzygium Jambulanum Experimentelle Untersuchungen über *Jambul gegen künstliche Diabetes* hat C. Graeser veröffentlicht. Derselbe machte mit aus Jambulsamen bereiteten Extracten Versuche an durch Phloridzin diabetisch gemachten Hunden und kam zu sehr günstigen Resultaten. (**35**, 1889. No. 28.)

H. Helbing hatte Gelegenheit, die von Graeser aus Java mitgebrachten Früchte zu untersuchen, und konnte feststellen, dass dieselben sich wesentlich von der im Handel befindlichen Droge unterscheiden. Dass die Wirkung der Droge in den frischen Früchten liegt und nicht etwa erst durch Trocknen oder Fermentation entsteht, geht schon daraus hervor, dass die Früchte grade in ihrer Heimath gegen Diabetes einen grossen Ruf besitzen. Die von Graeser aus Java stammenden Früchte haben äusserlich die ungefähre Gestalt von Mutternelken. Die Frucht ist nach beiden Seiten etwas spitz zulaufend und zeigt am unteren Ende oft noch den Rest des Stieles, während oben die Frucht durch einen derben aufrechten ganzrandigen Aufsatz gekrönt ist, und so die Frucht mit einer kleinen Vertiefung erscheinen lässt. — Die Früchte haben eine dunkelpurpurne, längs und quer gerunzelte lederartige dünne Aussenschale, von der sich eine hellere rothe papierartige innere Schaale ablösen lässt, die den grossen Samenkern enthält, der leicht in zwei Hälften trennbar, die dann die im Handel vorkommenden Jambulkerne vorstellen. In dieser Hinsicht ist El-

Digitized by Google

borne im Irrthum, der (Pharm. Journ. 1888. p. 921) die Ansicht ausspricht, als ob er es mit künstlich durch das Messer getheilten Kernen und nicht mit natürlichen Samenhülsen zu thun habe. Die Samen enthalten sehr viele kleine Stärkekörner von ovaler, etwas zulaufender Gestalt. Diesen Früchten am nächsten stehen eine zweite Sorte Samen, die Helbing auf der Pariser Ausstellung wahrnahm; sie stammen ebenfalls aus Java. — Aus der nachfolgenden Zusammenstellung geht hervor, wie sehr die oben beschriebene Droge (III) von der auf dem Londoner Markt bis dahin erhältlichen Waare (I u. II, letztere frei von Früchten) verschieden ist.

Muster.	Länge der Früchte.	Stärkster Durchmesser der Früchte.	Höhe der Samenhälfte.	Durchmesser der Samenhälfte an der Basis.	Durchschnittsgewicht einer Samenhälfte.	Farbe des Querschnitts der Samenhälfte.	Geschmack.
	mm	mm	mm	mm	grm		
I	11	6	4	5	0,11	schmutzig gelb	schwacher mehlartiger Geschmack.
II	-	—	9	9	0,40	schmutzig gelb	schwach pfefferartig.
III	18	9	6	6½	0,15	hellgelb nahezu weiss	säuerlich aromatisch.

(**134**, 1889. p. 531; **101**, 1889. p. 241.)

Ueber *Jambul* berichtet auch J. Holfert eingehend. Die (durch Vermittelung von E. Merck-Darmstadt erhaltenen) Früchte sind eingetrocknete, längsrunzlige, nierenförmige, braune Beeren von 2,0 bis 2,5 cm Länge und 1,0 bis 1,3 cm Dicke. Sie sind oben mit einem 1 mm hohen, 2 bis 4 mm weiten Ringe gekrönt, welcher von der oberständigen monopetalen Blumenkrone herrührt und in der Mitte das vertrocknete fadenförmige kleine Pistill trägt. Das Fruchtfleisch ist eingeschrumpft, nur 1 bis 2 mm dick, dunkelbraun und mit der hellbraunen Samenschale verwachsen. Sein Geschmack ist süsslich, aber nicht adstringirend. Der Kern ist stets eingetrocknet und klappert beim Schütteln in den getrockneten Beeren. Er ist 1,6 bis 2,0 cm lang, 7 bis 9 mm dick, dunkelbraun und ausnahmslos etwa in der Mitte der Quere nach durchgebrochen. Der Geschmack ist pfefferartig gewürzig, aber nicht beissend und höchstens schwach adstringirend. Frisch soll die Beere von Form und Grösse einer Olive und purpurfarben sein. Der Kern soll im frischen Zustande grün aus-

Digitized by Google

sehen. In Wasser aufgeweicht zeigen die Samenstücke sowohl auf Quer- als auch Längsschnitten am Rande einen helleren Ring unterhalb der dünnen Epidermis und unter jenem wieder einen gleichstarken dunklen Ring. Das Innere ist gleichmässig graubraun, dunkel punktirt. Unter dem Mikroskop erscheint unter der cuticularisirten Epidermiszellreihe ein aus dünnwandigen, radial gestreckten Zellen bestehendes Parenchym in der Mächtigkeit von 6 bis 8 Zellreihen (der helle Ring). Verstreut in dieser Schicht sind schizogene Oelräume. Es folgt hierauf eine gleich mächtige Schicht fast isodiametrischer Parenchymzellen, deren Wandungen nur wenig dicker und dunkelbraun gefärbt sind (der dunkle Ring). Im Innern ist das Zellgewebe ein dünnwandiges isodiametrisches Parenchym, in welchem enge Spiralgefässe in Windungen verlaufen. Alle Zellen sind dicht mit Stärke erfüllt. Die Form der Stärkekörner ist sehr verschieden. Die grossen haben 0,012 bis 0,036 mm im Durchmesser und sind meist länglich, seltener von stumpfdreieckiger bis stumpf-polyëdrischer Form, mit einem rundlichen, zuweilen schwach spaltenförmigen Kern. Die kleinen Körner sind 0,004 bis 0,008 mm gross und vorwiegend kugelig, meist ohne wahrnehmbaren Kern. Aleuron ist nicht vorhanden. Der Keimling zeigt in einem zartwandigen Parenchymgewebe zahlreiche schizogene Oelbehälter in peripherischer Anordnung. Die Elemente der den Samenstücken zuweilen anhaftenden Samenschale sind englichtige kurze Bastzellen und enge Leitergefässe. — Ueber die chemischen Bestandtheile hat W. Elborne bereits früher berichtet (s. Jahresber. 1888. p. 80). — Bezüglich der Abstammung der Droge macht Holfert noch geltend, dass die Angabe, die Myrtacee Eugenia Jambolana Lam. (Syzygium Jambolanum) sei die Stammpflanze, jedenfalls auf einem Irrthum beruhe. In der That zeigen die der Abhandlung beigegebenen Abbildungen der Frucht von Syzygium Jambolanum (nach R. Wight's Icones plantarum Indiae orient.) und diejenige der oben beschriebenen Früchte grosse Verschiedenheit. Holfert vermuthet aus verschiedenen Gründen, dass die in Ostindien einheimische Xanthoxylee *Cyminosma pedunculata* DC. (Jambolifera pedunculata Willd.) die Stammpflanze sein könne, welche Ansicht freilich noch der Bestätigung bedarf. (36, 1889. p. 659.)

Oleaceae.

Ueber *italienische und kalifornische Olivenöle* siehe Fette (Organ. Verbdgn.).

Syringa vulgaris. Ueber das Glykosid Syringin s. Glykoside. (Organ. Verbdgn.).

Orchidaceae.

Orchis mascula. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare (Salep)* giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,3 mm starke Wurzel besitzt acht Gefässstrahlen, oder besser Gruppen. Die Gefässe

sind 3 bis 10 μ weit. Das Centrum wird von einem bereits vielzelligen Mark eingenommen. Die Siebtheile sind nur klein und grenzen an das Pericambium. Das Ganze umschliesst die verkorkte Endodermis; die Zellen derselben sind polyedrisch und tangential gestreckt. Fünf bis sechs Reihen Rindenparenchymzellen bilden die primäre Rinde, welche von der Epidermis bedeckt ist. Im Verlaufe des Wachsthums vermehren sich das Mark und die primäre Rinde; auch werden neue Gefässe hinter und neben den Erstlingen gebildet, doch sind dieselben kaum grösser als jene. Eine 0,4 mm starke Wurzel besitzt zehn Gefässstrahlen. (**19**, XXVII. p. 503.)

Vanilla planifolia. Ueber die *Vanille-Produktion in den französischen Kolonien* (Réunion, Gouadeloupe, St. Marie, Madagascar, Insel Mayotte, Tahiti) liegt ein Bericht vom Konsul Rooschelt vor und zwar für das Jahr 1886. (**134**, 1889. p. 672.)

Ueber das *Zurichten der Vanille* macht ein Mitarbeiter des Chronicle interessante Angaben. Das Zurichten hat den Zweck, die Schoten unter möglichst geringem Gewichtsverlust zu trocknen, das Aroma zu entwickeln und die Vanillinkrystalle an der Oberfläche der Schoten sich bilden zu lassen, was man „the silvering of the vanilla" nennt. Zu diesem Zwecke werden die fast reifen Schoten in einem gut ventilirten Raume zunächst auf Hürden ausgebreitet. Nach 24stündigem Verweilen werden sie sortirt. Die grünen und beschädigten werden weggenommen, die anderen verbleiben in diesem Raume noch 24 Stunden. Hierauf werden sie auf einem schwarzen Tuche ausgebreitet der Sonne ausgesetzt und zwar meist schon gebündelt und in vorher gut gelüftete Büchsen verpackt. Dabei nehmen die Schoten innerhalb 16—12 Stunden die charakteristische Braunfärbung an, welche durch einen Gährungsvorgang erzeugt wird. Das Besonnen wird nun 20—40 Tage lang fortgesetzt, damit das Vanillin möglichst heraussublimirt. Bei schlechtem Wetter muss man namentlich während der ersten Tage künstliche Wärme von 95°—120° F. anwenden. (**91**, (3) 1889. 845; **134**, 1889. p. 341; **133**, 1889. p. 382; **99**, 1889. p. 489.)

Papaveraceae.

Eschscholtzia californica Chamisso. Bardet und Adrian haben in dieser zu den Papaveraceen gehörenden Pflanze Kaliforniens, welche bei uns in Gärten als Zierpflanze gebaut wird, *Morphin* oder einen demselben sehr nahe stehenden Stoff gefunden; ausserdem wurde noch eine andere Base, sowie ein Glykosid gefunden. Der wahrscheinliche Gehalt an Morphin steht auch mit den Erfahrungen amerikanischer Aerzte im Einklang, welche dieser Pflanze narkotische Eigenschaften zuschreiben. (**75**, 1888. T. 18. p. 525; **19**, XXVII. p. 139; **36**, 1889. p. 36; **116**, 1888. No. 52; **134**, 1889. p. 23; **124**, 1889. p. 3; **133**, 1889. p. 138 u. 715, **92**, 1889. p 55. u. 93.)

Digitized by Google

Eine **Abbildung und ausführliche Beschreibung** der Pflanze findet sich in **5**, 1889. p. 703.

Th. Husemann macht darauf aufmerksam, dass bereits Watz 1844 drei verschiedene Basen in der Pflanze nachgewiesen hat. (**134**, 1889. p. 264.)

Auf Veranlassung von Dujardin-Beaumetz hat in neuester Zeit Ter-Zakariantz diese Pflanze einer näheren Untersuchung unterzogen. 100 Theile derselben liefern im Mittel 20 g eines alkoholischen, harzartigen, dunkelgrünen Extractes von angenehmem Geruche und bitterem Geschmacke, welches in Alkohol vollkommen, in Wasser zum grössten Theil, in Glycerin nur sehr wenig und in Chloroform und Aether unlöslich ist. — 100 Theile der Pflanze geben an 15 g eines wässerigen Extractes, welches eine röthlich-braune Farbe besitzt und in Bezug auf Geruch und Geschmack mit dem alkoholischen Extract übereinstimmt, auch unlöslich in Aether und Chloroform ist, sich aber in Wasser, Alkohol und Glycerin löst. Ter-Zakariantz hält nach angestellten therapeutischen Versuchen die Eschscholtzia für ein werthvolles und ungefährliches, schlaferzeugendes Mittel und in gewissen Fällen sehr nützliches Analgeticum, dessen Wirkung die Zeit der Anwendung überdauert und frei ist von den Unannehmlichkeiten des Morphiums. Die Verordnung geschieht nach folgenden Formeln: Rp. Extr. Eschscholtziae spir. 2,5—10 g, Rum, Syr. simpl. ana 30 g. — Rp. Extr. Eschscholtz. spir. seu aquos. 20 g, Pulv. rad. Liquirit. q. s. ut f. pilul. No. 40. 5—10 Pillen täglich. Die Tagesdosis schwankte zwischen 2,5 bis 10 g täglich, doch kamen selbst Tagesgaben von 12 g zur Anwendung. (**85**, 1889. p. 125; **19**, XXVII. p. 714; **36**, 1889. p. 203; **124**, 1889. p. 58; **133**, 1889. p. 39.)

H. H. Rusby giebt eine interessante Skizze der Pflanze und fordert zu weiteren chemischen Studien auch der anderen Eschscholtzien auf. Ausser Eschscholtzia californica Chamisso sind zur Zeit noch bekannt: E. glauca, Insel Santa Cruz; E. peninsularis, 1884 von Orcutt in Nieder-Kalifornien gefunden; E. mexicana, in Neu-Mexiko, Texas, Mexiko; E. Austinae, 1883 von Austin im Butty-County und im gleichen Jahre von Curran im Thale des Sacramento bei Elmira gefunden; E. tennifolia Benth., in der westlichen Sierra Nevada; E. glyptosperma, 1884 von Curran im Mohave-Desert entdeckt; E. minutiflora Watson, im Mohave-Desert vorkommend; E. elegans; E. Parishii, auf dem östlichen Theile des Monte San Jacinto 1882 von den Gebrüdern Parish aufgefunden; E. rhombipetala, im höher gelegenen Theile des San Joaquin-Thales sowie im Colusa-County vorkommend. (The Drugg. Bull., Juni 1889, Vol. III. No. 6, p. 176; **19**, 1889. p. 812.)

L. Reuter hat bei Untersuchung der Pflanze folgende Ergebnisse erhalten: 1. In der Eschscholtzia ist kein Alkaloïd aufgefunden, bei welchem mehrere der für Morphin charakteristischen Reactionen eintraten. 2. Die Eschscholtzia enthält ein Glykosid und zwei Alkaloïde in grösseren Mengen, ferner mehrere andere

durch Jodjodkalium fällbare, daher glykosidische oder alkaloïde Principe in kleineren Mengen. Die beiden Alkaloïde unterscheiden sich besonders durch ihr Verhalten zu Schwefelsäure, durch welche das eine Alkaloïd nur schwach gelblich, das andere intensiv violett-blau gefärbt wird. — Die Untersuchungen, welche Reuter übrigens mit der kultivirten Pflanze ausführte, sollen von ihm mit der wildwachsenden Pflanze fortgesetzt werden. (**134**, 1889. p. 590 u. 635; **36**, 1889. p. 611.)

E. Schmidt hat ebenfalls in Eschscholtzia californica Morphin nicht auffinden können.

Papaver somniferum. Ueber den *Sitz der Alkaloïde* in Papaver somniferum berichtet Clautriau Folgendes: Der sehr junge Mohn enthält überhaupt keine Alkaloïde; diese Substanzen treten erst in den älteren Pflanzen auf, doch lässt sich der Zeitpunkt ihres Auftretens nicht feststellen. Wenn sich die Milchsaftgefässe entwickelt haben, und überall, wo sie auftreten, wird sowohl in dem Safte, wie in dem Milchsaftgefässe die Anwesenheit der Alkaloïde leicht constatirt, am reichlichsten werden sie in der Pflanze angetroffen zur Zeit, wo der Mohn sein Wachsthum beendet hat und in den Samen die fetten und eiweissartigen Stoffe aufzuspeichern beginnt. Ausser im Milchsaft und in den Milchsaftgefässen wurden die Alkaloïde leicht nachgewiesen in der Epidermis der ganzen Pflanze, in den Wurzelhaaren und an anderen Stellen. Hingegen fehlte jede Spur eines Alkaloïds in den Mohnsamen, wenn dieselben ganz rein, ohne Anhänge der Kapselwand, untersucht wurden. (**75**, 1889 T. 20. p. 161; **19**, XXVII. p. 958; **134**, 1889. p. 671; **36**, 1889. p. 545; **116**, 1889. p. 330; **133**, 1889. p. 649.)

Zur *Bestimmung des Morphingehalts im Opium* liefert F. A. Flückiger einen neuen Beitrag. Die Fehlerquellen, welcher der von ihm herrührenden, in die Pharmacopoea Germ. II. aufgenommenen Prüfungsmethode anhafteten, suchte Flückiger zu umgehen, indem er empfahl (s. Jahresber. 1885 p. 105), das Opium vor dem Extrahiren mit Wasser, mit Aether zu behandeln, um auf diese Weise hauptsächlich das Narkotin, dann Wachs, Kautschuk, Fett zu entfernen. Dies wurde wohl erreicht, aber es zeigte sich, dass durch Aether nicht auch zugleich die Narkotinsalze, die Narkotinmeconate und -Sulfate aufgelöst werden. Flückiger schlägt deshalb in einem neuen Aufsatze vor, eine Mischung von gleichem Volumen Chloroform und Aether zum Befreien des Opiums von obengenannten Stoffen zu verwenden. Chloroform löst die Narkotinmeconate, Narkotinsulfate, ebenso wie freies Narkotin sehr leicht, während die entsprechenden Morphinsalze in Chloroform fast unlöslich sind. Flückiger glaubt bewiesen zu haben, dass nur Wasser allein sich zum Ausziehen des Opiums eignet, hält deswegen an seinem Verfahren fest und verlangt nur, dass das Opium vorher mit Chloroformäther gewaschen werde. Versetzt man den wässerigen Opiumauszug, der nach dem Behandeln des Opiums mit Chloroform viel weniger dunkelgefärbt ist, mit Ammo-

Digitized by Google

niak, so fällt das Morphin aus, zugleich aber auch braune Flocken, welche Flückiger früher schon als „räthselhaft“ bezeichnet hatte, da er dieselben nicht identificiren konnte. Die Annahme von E. Dieterich (Helfenb. Annal. 1886. p. 44), dass dieser Niederschlag einfach aus Narkotin bestehe, bezeichnet er als ein Missverständniss, denn Narkotin sei in Chloroform löslich, aber dieser Niederschlag, den er übrigens noch nicht näher kennt, sei unlöslich. Dieser Niederschlag ist nicht nur ein dunkler, sondern auch ein sehr wunder Punkt der Morphinbestimmungsmethode, denn wiegt man den Niederschlag mit, so fällt das Resultat zu hoch aus, setzt man Spiritus zu, so wird die Ausfällung zwar verhindert, aber zugleich geht auch etwas Morphin in Lösung, je nach der Quantität des zugesetzten Spiritus, und dadurch wird weniger Morphin, als thatsächlich vorhanden, angezeigt. Ebenso difficil ist das nach dem Zusetzen von Ammoniak und Aether vorgeschriebene Schüttelverfahren, welches das Abscheiden des Morphins bezweckt. Schüttelt man oft und lang, so bekommt man ganz andere Resultate, als bei weniger häufigerem und weniger langem Schütteln. Der Zeitpunkt, in welchem die Abscheidung des Morphins beendigt ist, ist ebenfalls nicht genau zu bestimmen, deswegen müsste über Weingeistzusatz, Dauer und Art des Schüttelprocesses ganz genaue Uebereinkunft getroffen werden (wird wohl schwierig sein! Ref. d. Ph. Ztg.). Das Morphin, welches auf diese Weise nach vorherigem Behandeln des Opiums mit Chloroform erhalten wurde, bedarf keiner weiteren Reinigung, sondern kann direkt gewogen werden. Die genügende Reinheit eines Morphins zeigt sich dadurch, dass ein Theil in 100 Th. Kalkwasser eine klare, schwach gelbliche Lösung giebt; da Narkotin in Kalkwasser so gut wie unlöslich ist, würde sich seine Anwesenheit durch Trübung des Kalkwassers kundgeben. — Verfasser schlägt auf Grund seiner Ausführungen zur Bestimmung des Morphingehaltes folgendes Verfahren vor: 8 g Opiumpulver (von einer noch genauer zu bestimmenden Feinheit) fülle man unter Klopfen in ein Faltenfiltrum von 12 cm Durchmesser und trockne es bei 100°. Nach einer halben Stunde giesse man darauf 10 cc Aether, gemischt mit 10 cc Chloroform, klopfe öfter um den Trichter, den man bedeckt hält, und gebe zuletzt noch 10 cc Chloroform auf. Nachdem möglichst viel Flüssigkeit abgeflossen ist, breite man das Filtrum aus und trockne es sammt Inhalt in gelindester Wärme. Hierauf werde das Pulver (gleichviel ob es zusammenballte oder nicht) in einem Kolben mit 80 g Wasser wiederholt kräftig durchgeschüttelt und nach 2 Stunden filtrirt. (Es kann keinem Bedenken unterliegen, dem Wasser zuvor 0,20 Ammoniumoxalat zuzufügen, doch werden 2 Stunden kaum genügen, um sämmtliches Calcium auszufällen.) Von dem Filtrat schüttele man 42,5 g in einem Kölbchen von bekanntem Gewicht mit 7,5 cc Weingeist (0,83 spec. Gewicht), 15 cc Aether und 1 cc Ammoniak (0,96) öfters kräftig durch. Nach 6 Stunden giesse man den Kolbeninhalt auf zwei ineinander steckende, faltige Filtra von 10 cc Durchmesser und

Digitized by Google

spüle das Morphin mit ungefähr 10 cc Wasser thunlichst auf die Filtra. Diese werden in gelinder Wärme, zuletzt bei 100°, getrocknet und dann das Morphin in das inzwischen ebenfalls bei 100° ausgetrocknete Kölbchen zurückgebracht; schliesslich bestimme man das Gewicht des gesammten Morphins, wenn es bei 100° gleich bleibt. (**19**, XXVII. p. 721; **134**, 1889. p. 636; **133**, 1889. p. 759.)

E. Dieterich verwahrt sich gegen die von Flückiger ausgesprochene Behauptung, dass der durch Zusatz von Ammoniak zum Opiumauszug (behufs Abscheidung des Narkotins nach der Helfenberger Methode) bewirkte Niederschlag „räthselhaft" zu nennen sei; der letztere bestehe vielmehr zum grössten Theil aus Narkotin. Dieterich hat kryst. Narkotin aus den bei der Opiumgewinnung nach seinem Verfahren abfallenden Niederschlägen in folgender Weise erhalten: Wäscht man den Niederschlag, wie er nach Zusatz der ersten Portion Ammoniak entsteht, mit Wasser aus und übergiesst ihn noch nass mit Aether, welcher 10 % Essigäther enthält, so geht ersterer vollständig in Lösung über. Nach Verdunsten des Aethers erhält man einen mit wenigen Krystallen durchsetzten klebrigen Rückstand. Nimmt man diesen in Alkohol auf (er löst sich vollständig darin) und lässt den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so krystallisirt eine ganze Masse gelblich gefärbter, aber schön ausgebildeter Nadeln aus. Löst man diese in schwach angesäuertem Wasser und fällt mit überschüssigem Ammoniak aus, so bleibt beim Abfiltriren ein weisser Niederschlag auf dem Filter, während der Ammoniaküberschuss den grössten Theil des Farbstoffes im Filtrat gelöst hält. Durch abermaliges Lösen des Niederschlages in Aether und Krystalliren aus alkoholischer Lösung entstehen farblose, nadelförmige Krystalle, welche alle Eigenschaften des Narkotins besitzen. (**36**, 1889. p. 582; **134**, 1889. p. 583; **19**, XXVII. p. 997; **133**, 1889. p. 665.)

Weiterhin bespricht E. Dieterich die neue Flückiger'sche Morphinbestimmung und ihre praktische Anwendung und führt zunächst des Näheren aus, dass die Hauptmängel dieser Methode, der Weingeistzusatz und das Schütteln, bestehen geblieben sind. Sodann suchte Dieterich folgende Fragen sich zu beantworten: 1. Was leistet die neue F.'sche Methode bei den verschiedenen Opiumsorten Smyrna, Guévé, Salonique und persischem? 2. Welche Unterschiede im Morphinwerthe werden bemerkt, wenn a) überhaupt nicht b) alle Stunden oder c) alle halbe Stunden geschüttelt wird? 3. Welche Resultate erhält man bei Unterlassung des vorherigen Chloroformätherauszugs? — Zur Beantwortung dieser Fragen führte E. Dieterich gleichzeitig mit der Helfenberger Methode von jedem Opium in verschiedener Weise jedesmal 4 Analysen aus, wobei folgende Morphin-Mittelwerthe in Procenten erhalten wurden:

Digitized by Google

	Smyrna-Opium.	Salonique-Opium.	Guévé-Opium.
Helfenberger Methode	14,0	16,0	11,3
Nach Flückiger ohne Schütteln .	4,8	6,8	3,1
" " mit 1stündig. Schütteln . . .	10,0	12,7	6,0
" " mit ½stündig. Schütteln . . .	10,5	13,7	9,6
" " ohne Chloroform-behandlung . .	11,1	13,2	8,8

Nach den Resultaten der Analyse beantwortet D. sich die gestellten Fragen folgendermaassen: ad 1. Das neue Flückiger'sche Verfahren liefert ungleiche und zu niedere Werthe. — ad 2. Ungenügendes Schütteln hat zu niedere Morphinwerthe im Gefolge. — ad 3. Diese Frage werde durch die bei Smyrna-, Salonique- und Guévéopium erhaltenen Werthe beantwortet. — Das nach Flückiger's Verfahren gewonnene Morphin lässt an Reinheit nichts zu wünschen übrig, doch meint Dieterich auf die farblose Auflösung des Morphins in Kalkwasser keinen besonderen Werth legen zu müssen, denn ein wenig Farbstoff wäre von keinem grossen Einfluss auf das Resultat der Analyse. Die frühere Behauptung, der „räthselhafte" Niederschlag Flückiger's sei Narkotin, hält Dieterich aufrecht (siehe oben), und glaubt die Ursache, dass Flückiger zu anderen Resultaten gekommen sei, darin suchen zu dürfen, dass Flückiger durch Anwendung von concentrirtem Ammoniak einen Niederschlag von anderer Löslichkeit erhalten hätte als Dieterich mit verdünntem Ammoniak. Zum Schluss spricht sich Dieterich dahin aus, dass die Reinheit des gewonnenen Morphins bei dem neuen Flückiger'schen Verfahren das einzig Gute sei, dass das Verfahren selbst aber ebenso wenig geeignet sei, wie das früher von Flückiger angegebene, den Werth eines für pharmaceutische Zwecke bestimmten Opiums zu bemessen (**36**, 1889. p. 602.)

Ed. Ritsert macht auf einen Punkt aufmerksam, welcher in den Ausführungen Dieterichs auffällig erscheint, d. i. der Ausspruch desselben: „Ungenügendes Schütteln hat zu niedere Werthe im Gefolge." Damit würde D. in Uebereinstimmung mit Flückiger stehen, welcher sagt: „Je länger man schüttelt, um so vollständiger wird das Alkaloïd abgeschieden." Nun geben aber die Analysenzahlen Dieterich's nicht das an, was diesen Behauptungen entspricht, denn Dieterich erhält nach ½stündigem Schütteln immer höhere Werthe als bei doppelt so langem, bei 1stündigem Schütteln. So erhält er z. B. bei Guévéopium nach ½stündigem Schütteln 8,8 % Morphin und wenn er 1 Stunde lang schüttelt nur 6,0 % Morphin. (**134**, 1889. p. 637.)

E. Dieterich klärt diesen Einwurf dadurch auf, dass er mittheilt, unter ½stündigem und 1stündigem Schütteln nicht die Zeitdauer des Schüttelns gemeint zu haben, sondern die Zeit der Intervalle. Ferner theilt er mit, dass die Reinheit des nach

Digitized by Google

seinem Verfahren erhaltenen Morphins dem nach dem Flückiger'schen Verfahren gewonnenen durchaus nicht nachstände. Beide Morphine geben an Aether durchschnittlich 1 % Narkotin ab. Wenn Flückiger behauptete, die nach seinem Verfahren erhaltenen Krystalle hätten hellere Farbe, so hätte er sich dadurch täuschen lassen, dass er infolge des Schüttelns kleinere Krystalle erhielt als Dieterich. Wenn man die beiden Morphine zu Pulver verreibt, so wären sie in der Farbe nicht mehr zu unterscheiden. (**134**, 1889. p. 644.)

Ein von F. A. Flückiger veröffentlichter Nachtrag zu seiner oben besprochenen Abhandlung über die Morphin-Bestimmung bespricht eine Arbeit von E. R. Squibb (Ephemeris 1889. Juli), welcher folgende Vorschläge zur *Prüfung eines Opiums* machte: 1. Aus verschiedenen Opium„broten" wird eine Durchschnittsprobe genommen. — 2. 10 g derselben werden 2 Stunden lang mit 100 cc Wasser unter öfterem Schütteln macerirt. — 3. Der Opiumbrei wird auf einem Filter abtropfen lassen, dann wieder in den Kolben zurückgegeben, mit 50 cc Wasser 5 Minuten geschüttelt, wieder aufs Filter gebracht und mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat 300 cc beträgt. Durch dieses Verfahren glaubt Squibb alles Morphin ausgezogen. — 4. Das ganze Filtrat wird zur flüssigen Syrupsconsistenz eingedampft, in ein Kölbchen gegossen und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, so dass die Fällung des Morphins in einem kleinen Flüssigkeitsquantum stattfinden kann. — 5. Zur Fällung wird dieser Lösung 10,0 Weingeist von 0,815 spec. Gew., 17,5 Aether von 0,725 spec. Gew. und 3,5 officin. Ammoniak zugesetzt, 40 Minuten geschüttelt und das Gemisch dann 6 Stunden stehen gelassen. — 6. Das Auswaschen des Morphins geschieht besonders sorgfältig. Die Aetherschicht wird auf ein Doppelfilter gegossen, die Flüssigkeit noch 2 Mal mit je 20 cc Aether ohne starkes Schütteln ausgezogen, ebenfalls filtrirt, alsdann die Morphinkrystalle gleichfalls auf das Filter gegeben, indem man dieselben sorgfältig mit Wasser aus dem Kölbchen herausspült und nachwäscht. Das dem im Filter befindlichen Morphin noch anhängende Wasser wird durch eine gesättigte alkoholische Lösung verdrängt und diese spirituöse Lösung wieder durch Aether ausgewaschen. Das Morphin ist jetzt rein auf dem Filter, kann getrocknet und gewogen werden. Squibb schlägt vor, bei einer Temperatur von 60° zu trocknen, man müsste dann noch ein Molekül Krystallwasser mitrechnen, welches bei dieser Temperatur nicht entweicht. — 7. *Untersuchung des Morphins.* a) 0,5 Morphin werden in 50 cc Kalkwasser gelöst, das ungelöste, welches unter 100 Fällen kaum in 5 Fällen wägbar sein wird, abfiltrirt. — b) Volumetrische Prüfung des Morphins. 0,5 Morphin mit 1 Mol. H_2O verlangen zur Sättigung 16,5 $^1/_{10}$-Normaloxalsäure. Unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, welches auf das Morphin nicht reagirt, wird das Kalkwasser durch Oxalsäure neutralisirt, durch weiteren Zusatz von Normaloxalsäure wird das Morphinkalksalz zersetzt und das

Digitized by Google

Ende der Umsetzung zeigt sich durch eine mit Lakmuspapier nachweisbare saure Reaction. Zu Squibb's Versuchen waren gewöhnlich 16,4 cc $^1/_{10}$-Normaloxalsäure nöthig, um das Kalksalz aus 0,5 g Morphin zu zersetzen. — F. A. Flückiger steht diesen Untersuchungen sehr sympatisch gegenüber und denkt, dass sie mit Benutzung der Beobachtungen Dieterich's und Anderer zur Lösung der Frage führen werden. (**19**, XXVII. p. 769; **134**, 1889. p. 637.)

Im Gegensatz zu Dieterich fällt A. Petersen ein sehr günstiges Urtheil über die Flückiger'sche Methode. Petersen hat zwei verschiedene Sorten Guévé-Opium nach der Flückiger'schen, Dieterich'schen und nach der neuesten Squibb'schen Methode geprüft und folgende Resultate erhalten: *I. Guévé-Opium A.* enthielt 5 % Wasser (bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet). a) Nach Flückiger 14,4 Chloroformextract, 13,00 Morphin = 13,68 % der Trockensubstanz; b) nach Dieterich 12,05 Morphin = 12,68 % der Trockensubstanz; c) nach Squibb 15,76 Morphin = 16,53 der Trockensubstanz. — II. *Guévé-Opium B.* enthielt 8 % Wasser. Es wurden mit diesem Opium je zwei Bestimmungen nach den beiden Methoden a und b gemacht, um zu entscheiden, ob dieselben auch übereinstimmende Resultate geben. a) Nach Flückiger 11,9 und 12,2 % Chloroformextract. 1. 11,02 Morphin = 11,98 % der Trockensubstanz, 2. 11,04 Morphin = 12,00 % der Trockensubstanz; b) nach Dieterich 1. 10,93 Morphin = 11,87 % der Trockensubstanz, 2. 11,28 Morphin = 12,26 % der Trockensubstanz; c) nach Squibb 14,24 Morphin = 15,48 % der Trockensubstanz. — Die neue Flückiger'sche Methode gab also nicht nur nicht übereinstimmende und ungleiche Zahlen, sondern gut übereinstimmende Werthe, welche bei der Probe B sich ziemlich genau mit den nach Dieterich erhaltenen deckten, bei der Probe A aber etwas höher waren. Der ausgeschiedene Morphin war, wie auch Dieterich fand, sehr rein, lösste sich vollständig in Kalkwasser und hatte dasselbe helle und schöne Aussehen wie das nach Dieterich erhaltene. Petersen kann nur dahin urtheilen, dass die Flückiger'sche Methode nach diesen Erfahrungen sehr wohl brauchbar ist. Sie empfiehlt sich jedenfalls durch leichte Ausführbarkeit; bei der Helfenberger Methode bereitete ihm dagegen die Filtrirung der Essigätherschicht gewöhnlich Schwierigkeiten. Auch mag es wohl als ein Vortheil gelten, dass das mit Chloroform ausgezogene Opium sich leichter von Wasser durchdringen lässt als die rohe Droge, denn die von Dieterich vorgeschriebene Zerreibung des Opiumpulvers mit Wasser, welche nach Petersen's Erfahrung eben zum Zusammenballen der Kautschuktheile führen kann, wird überflüssig. Das nach Squibb's Verfahren ausgeschiedene Morphin war sehr unrein, dunkelgrau, zum Theil sehr undeutlich krystallinisch, gab an Aether einen nicht unbeträchtlichen Theil ab und löste sich nicht klar in Kalkwasser. Es hinterliess bei der Verbrennung ziemlich viel Aschenbestandtheile: Umstände,

Digitized by Google

die wohl alle zu den hohen Resultaten beitragen. (**134**, 1889. p. 652.)

Ueber *ägyptisches Opium* berichtet Martindale. Bei Akmin (das alte Panopolis), 320 engl. Meilen oberhalb Cairo, am rechten Nilufer, wird Mohn zur Opiumgewinnung cultivirt. Letzteres kommt in harten, platten Kuchen von etwa 10 cm Durchmesser und 2,5 cm Dicke in den Handel. Bei Assiout oder Liout (dem alten Lycopolis), am linken Nilufer, wird ein geringeres Opium gewonnen. Es ist weicher und enthält im Durchschnitt 0,26 % Morphin; Akmin-Opium dagegen 7,24 %. (**91**, 1889. p. 743; **36**, 1889. p. 372; **134**, 1889. p. 263.)

Ueber *Opiumconsum in China* liegt ein neuer Bericht von Robert Hart vor. Danach existirt in China ein eigentlicher Grosshandel in Opium nicht; die Detailverkäufer präpariren den von ihnen angekauften Mohnsaft für die Consumenten. Am geschätztesten ist das Mal. von Opium aus Centralindien, von welchem allein mehr als 2000 Tons in den Häfen regulär und vielleicht eine noch grössere Menge durch Schmuggel eingeführt wird. Der Consum von bengalischem Opium hat abgenommen, beträgt aber immer noch etwa 1200 Tons. Es scheint übrigens, als ob man unter Anwendung nicht guter Abscheidungsmethoden den Morphingehalt des zum Rauchen benutzten indischen Opiums in früherer Zeit unterschätzt hat. (**73**, 1889. p. 609; **134**, 1889. p. 324.)

Das *präparirte Rauchopium* oder *Chandoo* (Tschandu) hat nämlich nach den von Lalande angestellten Untersuchungen trotz seines hohen Wassergehaltes mehr Morphin (7,5—8 %) als das rohe Opium, welches selten über 6 % kommt. Lalande fand, dass die für die Bestimmung des Morphins im trockenen Opium, in Opiumextracten und anderen Opiumpräparaten gut verwerthbaren Methoden beim Chandoo im Stiche lassen und theils zu hohe, theils zu niedere Werthe liefern; er stellte eine Methode fest, die hier kurz erwähnt werden mag: 10 g Chandoo, 4 g CaO und 100 cc H_2O werden gemischt, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und nach einer Stunde filtrirt. 64 cc des Filtrats werden nun mit 1 g Chlorammonium versetzt und 10 cc Aether zugefügt. In einem mit Glasstöpsel verschlossenen Gefässe lässt man 4 Tage stehen, dekantirt dann den Aether, fügt neuen Aether hinzu, dekantirt wieder und filtrirt schliesslich durch ein gewogenes glattes Filter. Die Krystalle auf dem Filter werden zunächst mit 20 cc H_2O, hierauf mit 20 cc 30%igem Alkohol ausgewaschen, dann getrocknet und schliesslich viermal mit 20 cc Chloroform gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen. Das so erhaltene Morphin bezieht sich auf 6 g Chandoo. — Von anderen Opiumalkaloïden enthält das präparirte Opium durchschnittlich 4,15—4,2 % Asche und 1,5—3 % Narkotin. (**75**, 1889. T. XIX. p. 321; **19**, 1889. p. 569; **134**, 1889. p. 324; **133**, 1889. p. 650.)

Ueber die *chinesische Methode der Opiumextractbereitung* (Chandu) von Calvert. (**92**, 1889. p. 811.)

Digitized by Google

Die *Opiumgewinnung in den nordwestlichen Provinzen von Ostindien* und in *Ondh* war Gegenstand eines Vortrages von P. A. Weiz. (**91**, 1889. (3) p. 178; **134**, 1889. p. 671.)

Ueber die *Opiumcultur in Indien* s. **99**, 1889. p. 1035.

Opium wird neuerdings in Form eines *weichen Extractes* in Blechbüchsen (1 kg enthaltend) in den Handel gebracht. Dasselbe besitzt den frischen angenehmen Geruch guter Opiumsorten und ist dadurch ausgezeichnet, dass es keine fremden Stoffe, wie Sand, Blattreste, Rumexsamen und dergl. enthält. Es vertheilt sich sehr leicht in kaltem Wasser, ohne dabei, ausser den sehr fein vertheilten gelben harzigen Bestandtheilen, irgend welchen Rückstand zu hinterlassen. Perrens hat das weiche Opium analysirt und für pharmaceutische Zwecke geeignet gefunden. 100 g weiches Opium lieferten nach dem Austrocknen 77 g trockenes Opium und diese 77 g trockenes Opium ergaben 45 g trockenes Extract und 9 g Morphin. Auf trockene Substanz berechnet beträgt demnach der Morphingehalt 11,7 %. Der Feuchtigkeitsgehalt beträgt 23 %. (**75**, 1889. T. XIX. p. 21; **19**, XXVII. p. 417; **36**, 1889. p. 13; **116**, 1889. p. 413; **133**, 1889. p. 72.)

Palmae.

Bekanntlich veröffentlicht Th. Peckolt seit Beginn des Jahres 1888 fortlaufend in der Amerikanischen Pharmaceutischen Rundschau eine werthvolle und sehr lehrreiche Abhandlung über die Nutzpflanzen Brasiliens. Mehr oder minder — je nach der Bedeutung — wurden im Laufe des Jahres 1889 beschrieben die *Palmengattungen*: Acrocomia (A. sclerocarpa Mart., A. sclerocarpa Mart. var. Wallaceana Dr., A. intumescens Dr., A. glaucophylla Dr.); — Martinezia (M. caryotifolia); — Glasiova (G. Martiana Glaz., G. insignis Dr.); — Cocos (C. nucifera L., C. Mikaniana Mart., C. syagrus Dr., C. inajai Trl., C. botryophora Mart., M. botryophora Mart. var. ensifolia Dr., C. acrocomioides Dr., C. comosa Mart., C. Procopiana Glaz., C. flexuosa Mart., C. campestris Mart., C. oleracea Mart., C. coronata Mart., C. Martiana Dr. et Glaz., C. Romanzoffiana Cham., C. Datil Gr. u. Dr., C. australis Mart., C. Yatay Mart.. C. schizophylla Mart., C. leiospatha Barb. Rodr., C. capitata Mart., C. eriospatha Mart., C. petreae Mart., C. speciosa Barb. Rodr., C. pityrophylla Mart.); — Diplothemium (D. caudescens Mart., D. maritimum Mart., D. campestre Mart. var. genuinum Dr.); — Attalea (A. funifera Mart., A. compta Mart., A. indaya Dr., A. humilis Mart., A. exigua Dr., A. spectabilis Mart. var. typica Dr., A. spectabilis Mart. var. polyandra Dr., A. spectabilis Mart. var. monosperma Barb. Rodrig., A. princeps Mart., A. phalerata Mart., A. microcarpa Mart., A. excelsa Mart., A. speciosa Mart., A. Humboldtiana Spruce); — Orbignia (O. racemosa Dr., O. Eichleri Dr.); — Maximiliana (M. Maripa Dr., M. regia Mart.); — Elaeis (E. guinensis L., E. melanococca Gaertn.); — Euterpe (E. oleracea Mart., E. edulis Mart., E. precatoria Mart., E. catinga Wall.); — Oenocarpus

Digitized by Google

(O. distichus Mart., O. tarampabo Mart., O. Bataua Mart., O. bacaba Mart., O. multicaulis Spruce, O. minor Mart.); — Oreodoxa (O. oleracea Mart.); — Geonoma (G. maxima Kth., G. fiscellaria Mart., G. Pohliana Mart., G. platycaula Dr. et Trl., G. trinervis Dr. et Wendl., G. leptospadi Trail, G. Camana Trail, G. acaulis Mart.); — Calyptronoma (C. robusta Trail.); — Leopoldinia (L. Piassaba Wallace, L. pulchra Mart., L. major Wallace); —Manicaria (M. saccifera Gaertn.); — Hyospathe (H. elegans Mart.); — Kunthia (K. montana H. u. B.); — Iriastea (I. ventricosa Mart., I. exorhiza Mart., I. setigera Mart.); — Copernicia (C. cerifera Mart.); — Trithinas (T. brasiliensis Mart., T. schizophylla Dr.); — Acanthorrhiza (A. Chuco Dr.).

Bezüglich der Einzelheiten muss auf die interessante Abhandlung selbst verwiesen werden; an dieser Stelle mögen jedoch einige chemische Notizen Platz finden. In den purpurrothen Steinbeeren von Martinezia caryotifolia fand Peckolt einen carotinähnlichen Farbstoff und mehrere Harze, darunter ein goldgelbes Weichharz. — In 100 Th. der frischen Milch von Cocos nucifera, welche mit Eis als brechenstillendes Mittel beim gelben Fieber benutzt wird, wurden 94,61 Wasser, 0,089 Eiweiss, 3,48 Zucker, 0,036 Apfel- und Weinsteinsäure und 1,77 Dextrin und anorganische Salze gefunden. In dem gegen Bandwurm benutzten Kernmark constatirte P. 37,29 Wasser, 3,36 Eiweissstoffe, 27,0 fettes Oel, 4,13 Saccharose, 1,28 Glykose, 0,21 Extractivstoff (Nuciferin), 0,43 organische Säuren, 3,3 Dextrin und 1,52 anorganische Salze. — Aus Cocos oleracea Mart., der bitteren Cocospalme (Coqueiro amargoso) hat er einen krystallinischen, in Petroläther, Chloroform und Aether nicht, in warmem Wasser und Alkohol löslichen glykosidischen Bitterstoff (Pikrococoïn) isolirt. — Im frischen Kerne der Früchte von Diplothemium candessens sind nach Peckolt 37,57 % fettes Oel von weisser Farbe und schwachem Obstgeruche, welches bei + 20° erstarrt und 0,907 spec. Gew. besitzt, enthalten; trockene Früchte liefern 44 %. Peckolt ist der Ansicht, dass man ausserdem aus der ganzen Frucht ein gerbstoffhaltiges Extract gewinnen könnte, welches dem Katechu ähnlich und für Färberzwecke geeignet sei. Die Gerbsäure von Diplothemium bildet eine gelblich-rothe glänzende Masse und zerrieben ein hellröthliches Pulver, dessen wässerige Lösung von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt und von Leimlösung, Brechweinstein und Metallsalzen gefällt wird. — Der frische Kern von Attalea humilis enthält 40 % fettes Oel. — Die älteren Bäume von Attalea indaya liefern durch Insektenstiche eine grosse Menge eines dem Senegalgummi ähnlichen, hellbräunlichen Sekrets, welches namentlich Seitens der Hutmacher benutzt wird. Der Talg aus den Mandeln dient beim Volke als Wundsalbe. — Die Früchte von Attalea speciosa spielen bei der Kautschukgewinnung eine Rolle. Die mit Kautschukmilch überstrichenen Formen werden nämlich dem Rauche ausgesetzt, welcher durch langsames Verbrennen der in grosse Stücke zerklopften Nuss der

Digitized by Google

Palme erzeugt wird. Der ursprünglich schmutzigweiss gefärbte Kautschuk erhält durch den Rauch angeblich nicht nur die dunkelschwarze Färbung, sondern auch grössere Dichtigkeit. — In 100 Th. des frischen Mesokarps der Früchte von Elaeis guineensis fand Peckolt 48,478 fettes Oel, 2,563 Glykose, 0,914 Eiweissstoffe, 0,227 braunes Harz, 8,62 Faserstoff und 24,372 Wasser, ausserdem Pektin, Weinsäure, Aepfelsäure und Dextrin. Die frischen Kerne gaben 23,442 Oel, 2,832 Zucker und 4,056 Eiweissstoffe. Trockene Kerne lieferten 38—39 % Oel (durch Aetherextraction). — In den weissen Stammknospen (Palmito) von Euterpe edulis fand Peckolt 3,405, in den rothen 2,843 % Stickstoff. Im Uebrigen ergab die Analyse:

	Rothe Palmito	Weisse Palmito
Fett (gelbes)	0,520	0,260
Stärkemehl	0,260	0,160
Zucker	2,744	1,120
Euterpin	0,038	0,019
Eiweiss	0,640	0,880
Euterpegluten	0,647	0,547
N-haltiger Extractivstoff . . .	0,300	0,474
Gerbsäure	0,200	0,100
Extract u. s. w.	1,706	1,913
Asche	1,425	1,516
Wasser	91,520	91,080

Das in der Analyse namhaft gemachte Euterpin wird aus der wässerigen Lösung des alkoholischen Extracts nach Behandeln mit Bleiacetat, Ausschütteln mit Alkohol und später mit Aether als krystallinische, in Petroläther und Chloroform unlösliche Masse erhalten, die in wässeriger Lösung mit Kaliumquecksilberjodid und mit Platinchlorid Niederschläge giebt. — Aus dem Marke des Stammes der das Carnaubawachs liefernden Copernicia cerifera wird ein Stärkemehl bereitet, welches sich chemisch wie das Stärkemehl aus Cycas revoluta verhält und in welchem Verf. 89,8 reines Stärkemehl, 8,5 Feuchtigkeit, 0,75 Asche und 0,9 Faserstoff fand. Weiterhin hat P. die trockenen, glänzenden, schwarzen Früchte analysirt und in den Samenkernen 8 % grünes festes Oel, 6,172 Harz, 5,143 rothen Farbstoff und 12,857 Feuchtigkeit gefunden.

Die Abhandlung Peckolt's ist veröffentlicht in **101**, 1889. pp. 34. 89. 110. 133. 165. 191. 261; Auszüge finden sich **134**, 1889. pp. 172. 324. 387. 448. 512. 592. 782.

Araucaria. Zur *chemischen Kenntniss des Dammarharzes* lieferte Bernh. Graf einen Beitrag. Die Kenntniss über die chemische Zusammensetzung des Dammarharzes beschränkte sich bisher fast ausschliesslich auf die von Dulk und Franchimont gemachten Angaben. Nach Ersterem sollte als in heissem Alkohol unlöslich ein fester Kohlenwasserstoff Dammaryl $C_{45}H_{72}$ zurückbleiben, während in der alkoholischen Lösung sich Dammarylsäure (36 %) und nähere Derivate derselben befinden. — Graf

Digitized by Google

hat diese Angaben nachgeprüft und dieselben durchweg als unzutreffend befunden; die Ergebnisse seiner Untersuchungen sind folgende: Eine Säure ist in dem Dammarharz, entgegen früheren Anschauungen und Untersuchungen, in nur geringer Menge (1 %) vorhanden. Dieselbe entspricht der Formel $C_{18}H_{38}O_3$ und ist, da nur zwei Wasserstoffatome durch Basen ersetzt werden können, eine zweibasische. — Den übrigen Bestandtheilen des Harzes, von denen der in Alkohol unlösliche Theil ca 40 %, der in Alkohol lösliche ca. 60 % ausmacht, kann, ebenfalls früheren Anschauungen entgegen, kein bestimmter chemischer Charakter, am wenigsten, nach dem Verhalten den Basen gegenüber, der von Säuren zugesprochen werden. Dem in Alkohol löslichen Theil des Harzes darf vorläufig die Molekularformel $C_{30}H_{42}O_2$ gegeben werden, in welcher ein Alkoholhydroxyl anzunehmen ist. Schmelzpunkt 61°. — Die Anwesenheit eines reinen Kohlenwasserstoffs muss nach allen angestellten Versuchen in den jetzt im Handel befindlichen Sorten des Dammarharzes verneint werden. Der in Alkohol unlösliche Theil des Harzes ist nicht sauerstofffrei, besitzt den Schmelzpunkt 144 bis 145°. (**19**, XXVII. p. 97; **134**, 1889. p. 184; **36**, 1889. p. 317; **92**, 1889. p. 846.)

Areca Catechu. Ueber die Alkaloïde der Arekanuss s. Alkaloïde (Organ. Verbdgn.).

Elaeis guineensis und *E. melanococca.* Ueber die Zusammensetzung des Palmkernöls s. Fette (Organ. Verbdgn.).

Metroxylon. Ueber *Sago und dessen Gewinnung auf Borneo* berichtet L. Soubeiran. Es werden dort vorzugsweise zwei Metroxylonarten cultivirt: Metroxylon laevis, der sog. weibliche Sago, die geschätzteste Sagosorte liefernd, und M. Rumphii, eine geringere Sorte, die aber infolge ihrer langen Dornen gegen die Plünderungen der Wildschweine besseren Schutz gewährt. (**75**, 1889. T. 19. p. 472; **19**, XXVII. p. 669; **134**, 1889. p. 512.)

Phoenix dactylifera. Eine Analyse des Zuckersaftes, welchen die weicheren Datteln (Spielart gharz) an der Sonne ausfliessen lassen, hat Grimbert veröffentlicht. Dieser Saft trennt sich rasch in zwei Schichten, von denen die untere als Dattelhonig, die obere als Dattelsyrup bezeichnet wird. Dattelsyrup enthält 29,72 Glykose, 22,13 Laevulose, 2,85 Pektinstoffe und 1,38 Asche. Dattelhonig 39,34 Glykose, 32,46 Laevulose, 3,33 Pektinstoffe und 1,55 Asche. Zuckerkrystalle, die sich aus Dattelhonig ausgeschieden hatten, gaben 83,4 Glykose und 11,05 Laevulose. (**75**, T. XX. 1889. p. 424; **134**, 1889. p. 783.)

Papilionaceae.

Abrus precatoria. Das *entzündungserregende Princip der Jequiritysamen,* welche bekanntlich eine Zeit lang benutzt wurden, um künstliche Bindehautentzündung hervorzurufen, beruht nicht etwa auf dem Vorhandensein von Bakterien, sondern auf der Anwesenheit zweier fremdartig wirkender Eiweissstoffe (Proteïde). Martin weist nach, dass das eine ein Globulin (Paraglobulin), das

Digitized by Google

andere der Albuminose verwandt ist. Der Nachweis ist höchst interessant, weil neuerdings auch zwei derartige Stoffe im Schlangengifte nachgewiesen worden sind, bei welchem ja ebenfalls die Erzeugung intensiver Entzündung die Hauptsache ist. (**91**, 1889. (3) p. 197; **134**, 1889. p. 671.)

Anagyris foetida. Ueber Darstellung und Eigenschaften des Anagyrins siehe Alkaloïde (Organ. Verbdgn.).

Arachis hypogaea. Ueber den *Bau von Arachis in China* liegen Mittheilungen aus Konsularberichten vor. (**91**, 1889. p. 492; **134**, 1889. p. 52.)

Astralagus. Ueber die *Löslichkeit des Traganths* berichtet J. M. Maisch. Derselbe fand, dass die Angabe der britischen und der Vereinigten Staaten-Pharmakopöe, nach dem Maceriren des Traganths mit Wasser werde ein Filtrat erhalten, in welchem absoluter Alkohol keine Fällung bewirke, unzutreffend ist. Macerirt man nach Maisch Traganth in Stücken, welcher vorher schnell abgewaschen ist, mit Wasser unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung, fügt sodann eine hinreichende Wassermenge hinzu, um ein leichtes Filtriren zu ermöglichen, und versetzt das Filtrat mit ein wenig Alkohol, so ist anfangs keine Einwirkung zu bemerken, jedoch scheidet sich nach einiger Zeit eine gelatinöse Masse ab, die sich zu weissen Flocken vereinigt und an die Oberfläche der Flüssigkeit tritt. (**6**, 1889. p. 72; **36**, 1889. p. 377; **134**, 1889. p. 167; **116**, 1889. p. 150.)

Auch J. Ogle untersuchte Traganth zur Feststellung seiner Löslichkeit; eine vorzügliche syrische Sorte, welche geprüft wurde, enthielt 18,92 % Feuchtigkeit, gab bei 6stündiger Digestion bei 80° C. an Wasser 44,33 % löslichen Antheil ab (auf Trockensubstanz berechnet); letztere bestand, wie aus der Aschenanalyse hervorging, zum grösseren Theil aus Calcium- und Kaliumphosphat. Das Filtrat der Gummilösung wurde durch Weingeist gefällt und gab mit basischem Bleiacetat eine weisse, gelatinöse Masse. Durch Borax wurde kein Niederschlag hervorgerufen (Unterschied von Arabin), wohl aber durch Natriumstannat sowie durch neutrales Bleiacetat. Nach dem Kochen mit Salzsäure reducirte sich Fehling'sche Lösung sofort. — Der in Wasser unlösliche Gummi-Antheil (42,39 %) war löslich in Kalilauge; Kalkwasser schien keine lösende Einwirkung auszuüben. Der untersuchte Traganth gab 2,75 % Asche; der in Wasser lösliche Theil derselben bestand aus den Phosphaten des Kaliums und Natriums, der unlösliche Theil aus Calciumcarbonat mit Spuren von Magnesiumsalzen. (**91**, 1889. No. 993. p. 3; **134**, 1889. p. 472 u. 512; **19**, XXVII. p. 904; **101**, 1889. p. 196; **99**, 1889. p. 859; **51**, 1889. p. 365; **133**, 1889. p. 455.)

Astragalus molissimus. Diese Pflanze, sog. *Locokraut,* welches in Kalifornien häufig bei Pferden unter den Erscheinungen des Kollers auftretende narkotische Vergiftung veranlasst, besitzt nach Ott eine sehr energische paralytische Wirkung. Verf. hat die sonst zu den Versuchen benutzte alkoholische Tinctur verdampfen

Digitized by Google

lassen, den Rückstand in einer bestimmten Menge Wasser gelöst und diese Lösung zur Prüfung der localen Wirkung benutzt. Einige Tropfen derselben auf die Cornea eines Kaninchens geträufelt, führte innerhalb 15 Minuten eine bedeutende Erweiterung der Pupille herbei, die durch einige Zeit andauerte. Selbstversuche ergaben denselben Erfolg. Das active Princip der Pflanze ist gegenwärtig noch nicht bekannt. (**122**, 1889. p. 295; **36**, 1889. p. 295.)

Ueber Locokräuter bringt Fr. Power Mittheilungen, welche sich auf eine von Vaughan und Miss Day gemachte neue Arbeit stützen. Darnach ist ebenfalls experimentell die Giftigkeit von *Astragalus molissimus* und ausserdem von *Oxytropis Lamberti* dargethan. (**101**, 1889. p. 134; **134**, 1889. p. 448.)

Die bezüglich der *giftigen Wirkung* des „Loco-weed“ (Astragalus molissimus und Oxytropis Lamberti) von Day an Thieren angestellten Versuche ergaben Folgendes: 1. Das „Loco-weed“ enthält ein Gift, welches bei hinreichender Dosis den Tod des Thieres hervorruft. 2. Das Gift ist in der Abkochung der Pflanze enthalten und ruft bei Verfütterung an Thiere die „Loco-weed“-Krankheit hervor. 3. Versuche mit dem „Loco-weed“ lassen sich am besten mit dem Kaninchen anstellen. 4. Da die zur Hervorrufung der Krankheit nöthige Menge der Pflanze oder des Dekoktes ziemlich gross ist, so muss das Gift schwach, oder, wenn stark, in sehr geringer Menge in der Pflanze enthalten sein. (**103**, No. 4. 1889; **19**, 1889. p. 671.)

Fr. Hoffmann veröffentlichte einen Artikel über die beiden genannten Pflanzen unter Beigabe von guten Abbildungen. (**101**, 1889. p. 168.)

Auch die Samen einer europäischen Futterpflanze, *Melilotus officinalis,* haben Vergiftungen von Vieh hervorgerufen, wie im Journal de Médecine vétérinaire de Lyon von Carrey und Collas mitgetheilt wird. Eine genauere Untersuchung ist durchaus nothwendig; jedenfalls besitzt das im Steinklee vorhandene Cumarin giftige Eigenschaften. Sehr erklärlich würden aber Vergiftungen von Thieren durch Locokräuter sein, wenn dazu, wie F. W. Andersen (Amer. Journ. Pharm. 1889. p. 408) mittheilt, auch monocotyledonische Gewächse, wie Leucocrinum montanum, Fritillaria pudica und Zygadenus elegans, gehörten. Namentlich die letztgenannte, dem Genus Veratrum nahestehende Gattung enthält, wie J. U. und C. G. Lloyd nachwiesen, entschieden giftige Species; doch fehlen über die Vergiftungserscheinungen genaue Angaben. Die amerikanischen Schriftsteller nennen sie narkotisch, womit so viel wie nichts gesagt ist. (**75**, 1889. T. XX. p. 163; **19**, 1889. p. 959; **134**, 1889. p. 592.)

Coronilla scorpioïdes. Ueber Coronillin siehe Jahresber. 1888. p. 89, auch diesen Jahresber. unter Glykoside (Organ. Verbdgn.).

Dialium nitidum G. et P. (D. guineense Wild., D. discolor Hook., Codarium acutifolium und obtusifolium Afz.). Der schlanke, sehr viele Aeste treibende Baum, dessen Früchte ihres Wohl-

Digitized by Google

geschmacks wegen bei den Negern Westafrikas als Nahrungs- und Genussmittel sehr beliebt sind, erreicht eine Höhe von 5 bis 6 m; der Stamm wird ca. 0,5 m dick und liefert ein Holz, welches durch Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Einflüsse des Salzwassers ausgezeichnet ist und deshalb zur Anfertigung von Fahrzeugen Verwendung findet. Die lederartigen, blaugrünen, auf der Oberfläche glänzenden Blätter stehen abwechselnd und sind unpaarig gefiedert. Die Blüthen bilden eine vielfach verästelte Rispe. Der Kelch ist fünfblätterig, die endständigen Blüthen sind durch das Fehlen der Blumenkrone ausgezeichnet. Die zwei Staubfäden sind seitenständig; der Fruchtknoten ist excentrisch, einfächerig, zweisamig; die kurze, etwas zusammengedrückte Schale ist schwarz, sammetartig und birgt ein mehlartiges, angenehm säuerlich nach Citronen schmeckendes Fruchtfleisch, in dessen Mitte sich ein einziger glänzender Samen befindet. Ed Heckel und F. Schlagdenhauffen erhielten aus dem Fruchtfleisch I. 0,035 in Petroläther und Chloroform lösliche Bestandtheile (Wachs und Spuren Chlorophyll); II. 30,8357 in Alkohol lösliche Stoffe (27,4010 Glykose, 1,125 freie Weinsäure, 2, 3115 Farbstoff und Tannin); III. 9,450 in Wasser lösliche Bestandtheile (6,298 Weinstein, 0,860 feuerbeständige Salze, 2,302 Farbstoff, Stärke und Gummi); IV. 59,6775 unlöslichen Rückstand durch Differenz (59,2973 Holz-, Faserstoff und Farbstoffe, 0,3802 feuerbeständige Salze). Ein in Angola vorkommender, als Dialium angolense von Welwitch beschriebener Baum scheint nur eine Spielart von D. nitidum zu sein. (**75**, 1889. T. 19. p. 11 u. 49; **19**, XXVII. p. 429; **134**, 1889. p. 52 u. 119; **36**, 1889. p. 168.)

Die Samen von *Euchresta Horsfieldii* (Andira Horsfieldii Leschen?) liefern die Javanische Droge Prouo djuvo; dieselben sind 1,5 cm lang, 5 mm dick, walzig eirund, von tiefbrauner Farbe, mit weisslichem Nabel. Die Cotyledonen sind röthlich-gelb und enthalten reichlich Stärke. Sie werden gegen Blutspucken empfohlen. (**38**, 1889, p. 262; **36**, 1889. p. 373.)

Glycyrrhiza glabra. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,18 mm starke Nebenwurzel ist triarch. Im Centrum liegt ein grosses secundäres Gefäss von 30 μ lichter Weite. Von ihm strahlen die drei Reihen primärer Gefässe aus, deren Weite 5 bis 11 μ beträgt. Vereinzelte secundäre Gefässe von 22 bis 55 μ Weite liegen zwischen den primären Gefässstrahlen. An das Pericambium, welches, vorher einzellreihig, bereits stark in Thätigkeit begriffenes Phellogen gebildet hat, liegen angrenzend die Siebtheilbündel. Sie sind ausgebreitet und von kleinen Gruppen von Bastzellen, je 2 bis 4, unterbrochen. Auch im Holztheil hat bereits die Bildung von Libriform begonnen. Collabirte Stränge, in der Richtung der Peripherie verlaufend, sind im Siebtheil bereits entstanden. Das Phellogen hat zwischen Endodermis und Pericambium vier Reihen regelmässiger tafelförmiger Korkzellen gebildet. Die primäre

Digitized by Google

Rinde ist nur noch theilweise erhalten. Sie umfasst 5 bis 6 Reihen parenchymatischer Zellen und die noch deutlich erhaltene Epidermis, deren Zellen typisch gestaltet sind. Zum grossen Theile ist die primäre Rinde bereits abgeworfen und die verkorkte Endodermis bildet die äussere Reihe des, das Mestombündel umgebenden Korkmantels (secundäre Rinde. (Ueber den Bau älterer Wurzeln von Glycyrrhiza siehe: Ueber das Süssholz von A. Tschirch und J. Holfert, Archiv der Pharmacie, Band 26, Heft 11; Jahresber. 1888. p. 90.) (**19**, XXVII. p. 495.)

Russisches Süssholz wird jetzt auch in der Gegend von Batum in grossem Maassstabe angebaut. Der Hauptplatz der Cultur ist Liakha im Districte Elisabethopol, von wo im Jahre 1887 bereits 2800 Centner nach Batum gebracht wurden. (**91**, (3) 1888. p. 613; **134**, 1889. p. 173.)

Zur *Werthbestimmung des Succus Liquiritiae* eignet sich nach A. Kremel am besten die Bestimmung des Glycyrrhizins. Man übergiesst 5 g grob gestossenen Succus mit 50 cc Wasser, lässt unter häufigem Umrühren mehrere Stunden stehen, giebt nach erfolgter Lösung 50 cc 90%igen Spiritus hinzu, rührt gut um, lässt absetzen und filtrirt durch ein kleines Faltenfilter. Der Zusatz von Spiritus befördert die Filtration, die sonst nur äusserst langsam vor sich geht, wesentlich. Man wäscht den Filterinhalt mit 40%igem Spiritus gut nach und entfernt den Alkohol aus der Extractlösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Glycyrrhizin abscheidet. Dieses wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser gut nachgewaschen und nun auf dem Filter durch Auftropfen von Ammoniak in Lösung gebracht. Die ammoniakalische Glycyrrhizinlösung sammelt man in einem kleinen tarirten Glas- oder Porzellanschälchen, bringt im Wasserbade zur Trockne, trocknet schliesslich bei 100° und wägt. — In 5 vom Verfasser untersuchten Sorten von Succus Liquiritiae schwankte der Glycyrrhizingehalt zwischen 5,88 und 11,90 %. Bemerkenswerth ist noch, dass der Aschengehalt von Succussorten mit geringem Glycyrrhizingehalt meist bedeutend niedriger ist als der von guten Handelssorten und dass die Asche der letzteren stets stark alkalisch reagirt, während die Asche minderwerthiger (verfälschter) Sorten häufig neutral reagirt. (**92**, 1889. p. 194; **36**, 1889. p 323; **101**, 1889. p. 114; **134**, 1889. p. 290; **19**, XXVII. p. 511; **133**, 1889. p. 380.)

W. C. Muntzer prüfte einige amerikanische Handelssorten von Extractum Liquiritiae und fand folgende Werthe:

(Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite.)

Da die Löslichkeit keine Schlüsse auf die Reinheit eines Süssholzextractes ziehen lässt, so schlägt der Autor folgende Methode zur Prüfung desselben vor: 10 g grobgepulverten Extractes werden mit einer Mischung von 190 g Wasser und 10 g Ammoniakliquor zwei Stunden macerirt, dann nach dem Absetzen filtrirt

Digitized by Google

No.	Kaltes, destillirtes Wasser		Löslicher Theil an Glycyrrhizin		Unlöslicher Theil an Glycyrrhizin		Summe des reinen Glycyrrhizines
	unlöslich	löslich	roh	rein	roh	rein	
1	27.70	72,30	11,65	8,70	1,47	1,04	9,74
2	26,86	73,14	4,18	2,57	5.35	4,20	6,77
3	24,15	75,85	6,93	5.95	1,54	1,10	7,05
4	47,29	52,71	7,40	2,64	2,03	1,50	4.14

und mit ca. 100 g Wasser der Inhalt des Filters nachgespült, bis die Farbe der abtropfenden Flüssigkeit nicht mehr braun ist. Hierauf wird das Filtrat mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und nach einstündigem Stehen abfiltrirt; der gesammelte Niederschlag wird in 5%igem Ammoniak aufgelöst und wieder mit Säure gefällt. Nach einstündigem Stehen wird wieder filtrirt und das auf dem Filter gesammelte Rein-Glycyrrhizin so lange gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit mit $BaCl_2$ nicht mehr auf H_2SO_4 reagirt. Das Glycyrrhizin wird bei 100° C. gewogen und getrocknet. Das Gewicht mit 10 multiplicirt, ergiebt den Procentgehalt des Extractes an reinem Glycyrrhizin. (**6**, 1888. No. 12; **19**, 1889. p. 187; **99**, 1889. p. 150.)

Ueber das Vorkommen von Kupfer in Succus Liquiritiae Barracco wird berichtet in **134**, 1889. p. 747.

Hymenaea Courbaril L., im mittleren Amerika (Mexiko, Brasilien, Antillen) einheimisch, ist die Stammpflanze des „weichen Anime“, auch Copal von Algaroba, von Gatoba, von Gatchy oder Gatiby genannt. Dieses Harz wird bei Lungenaffectionen angewendet, die Rinde des Stammes und der Zweige, wie die Blätter, als Wurmmittel und Purgativum. Der Querschnitt der jungen Rinde zeigt nach den Untersuchungen von E. Heckel und F. Schlagdenhauffen folgendes Bild: unter dem dicken Kork eine Schicht parenchymatischen Gewebes, in welchem Sekretbehälter (Canäle von ovalem Querschnitt) in peripherischer Anordnung, ziemlich entfernt von einander, verlaufen. Aus ihnen quillt das genannte Harz. Die Frucht des Baumes enthält ein Mus, in welches die Samen eingebettet liegen, und dient zur Herstellung eines Getränkes. Baillon spricht das Fruchtmus als ein Product der papillösen Epidermis an, welche die Innenseite der Hülsen auskleidet. Die Abhandlung ist mit Zeichnungen der Frucht und einem exact reproducirten Querschnitte der Fruchtschalen versehen. Der umfangreiche chemische Theil der Abhandlung ergab folgendes Resultat: Die Früchte enthalten ein Harz von baldrianartigem Geruch, welches jedoch durchaus verschieden ist von dem des Stammes und der Zweige. Das Frucht-

Digitized by Google

mus ist reich an Zucker und sein specifischer Baldriangeruch ist einem Kohlenwasserstoff ($C_{10}H_{16}$) zuzuschreiben, welcher bei der Oxydation Ameisensäure und Essigsäure giebt. Die Cotyledonen der Samen enthalten Granulose (lösliche Stärke). (**51**, 1889. p. 41; **36**, 1889 p. 220.)

Lupinus. Nach E. Schulze und E. Steiger enthält der in Aether lösliche Theil des Alkoholextractes aus entfetteten Lupinensamen *Lecithin*. (**129**, XIII. 4; **19**, 1889. p. 556.)

Lupinus albus. Campani und Grimaldi bringen neue Studien über die Bestandtheile der Samen, als welche sie Pflanzeneiweiss, Conglutin, Galactan, Citronensäure, Fette, Alkaloïde (Lupinidin) und Vanillin bezeichnen. 100 Th. enthielten 13,3 Wasser, 83,5 organische Materie und 31—32 unorganische Bestandtheile. Die Asche war reich an Mangan und Phosphaten. (**57**, XVIII. p. 436; **134**, 1889. p. 172.)

Ononis spinosa. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Das primäre Bündel ist vorwiegend diarch. Die primäre Rinde bleibt erhalten. Bei einer 0,24 mm starken Nebenwurzel liegt im Centrum ein grosses secundäres Gefäss. Die Lumina der primären Gefässe messen 5 bis 10 μ; das secundäre Gefäss ist 29 μ weit. Die Gefässe sind von Holzparenchym begleitet. Die Siebtheilbündel sind von länglicher Form und von dem Pericambium durch ein- bis zweireihige Bastzellgruppen getrennt. Hieran schliesst sich das Pericambium und die Endodermis an, welche letztere in diesem Stadium noch nicht verkorkt ist. Die primäre Rinde ist drei- bis vierzellreihig und wird von der Epidermis, welche die Wurzelhaare trägt, umgeben. Im Verlaufe des secundären Dickenzuwachses vermehren sich die secundären Gefässe und verschieben das Bild der primären Anordnung der Elemente. Bastzellen erscheinen einzeln oder in Gruppen zerstreut in den Siebtheilbündeln wie im Holztheil, wo man sie füglich mit Libriform bezeichnen muss. Die noch jungen Bastzellen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit Leichtigkeit auf. Die Gefässe speichern die Säure mit hochgelber Farbe auf, bevor sie sich darin lösen. (**19**, XXVII. p. 496.)

Ormosia coccinea enthält einen alkaloïdartigen Körper, dessen physiologische Wirkung jedoch noch nicht näher untersucht ist. Aus O. dasycarpa erhielt E. Merck ein Alkaloïd. (**36**, 1889. p. 311.)

Pongamia glabra Vent., Syn. Galedupa Indica Lam., Caju Galedupa Rumph., ist eine in ganz Indien, auch in Südchina und Nordaustralien verbreitete baumartige Papilionacee, deren schwärzliche, stark riechende Wurzel man bei Geschwüren anwendet; die Blätter zu Bädern bei Rheumatismus. Aus den Samen gewinnt man ein Oel, Kurung oder Kurrunje, welches bei Scabies und Herpes zu äusserlicher Application sehr geschätzt ist. Nach Dymock soll es vorzüglich sein bei Pityriasis versicolor und Porrigo capitis. Rinde und Blätter der Pongamia Piscidia Sweet., Syn.

Digitized by Google

Galedupa Piscidia Roxb., dienen beim Fangen der Fische zum Betäuben derselben. (**36**, 1889. p. 512; **51**, 1889. p. 245.)

Psoralea. Eine interessante Zusammenstellung der Nutzpflanzen aus der Gattung Psoralea, welche etwa 100 Arten (davon 40 in Südafrika und 30 in Nordamerika) umfasst, giebt Maisch. Im westlichen Theile von Nordamerika finden sich drei Nahrungspflanzen, *Ps. castorea* und *mephitica*, deren Knollen von den Indianern roh oder gekocht oder zu Brot verbacken genossen werden, und noch bekannter als diese beiden *Ps. esculenta*; dieselbe findet sich an den Seen westwärts bis zu den Felsengebirgen und geht südlich bis Louisiana und Texas, am reichlichsten findet sie sich in den neuen Territorien Montana, Dakota, Nebraska und Kansas. Die Wurzel ist eine unregelmässig elliptische Knolle, die sich 2—3 Zoll unter der Erde befindet, von der Grösse einer welschen Nuss bis zu der eines Hühnereies, oben die Narben der Stengel früherer Jahre tragend, mit dicker, lederartiger, leicht abziehbarer Haut, im Centrum mit Faserbündeln, die vom Stiele bis zu dem Ende der Wurzel verlaufen, sonst aus einer weissen körnigen Masse bestehend, die Anfangs etwas schwammig erscheint, aber beim Trocknen hart und leicht pulverisirbar wird. In Scheiben zerschnitten und getrocknet hält sie sich mehrere Jahre lang, ohne zu verderben, und bildet einen der Wintervorräthe der Sioux, die sie auch medicinisch bei Darmaffectionen verwenden. Nach einer chemischen Untersuchung von Clifford Richardson enthält sie 69,6 Stärkemehl, 4,77 rasch krystallisirenden Zucker, 1,04 Globulin, 1,02 in Wasser lösliches Eiweiss, 6,10 unlösliches Eiweiss und 0,9 % stickstoffhaltige nicht albuminoide Substanz. — Eine andere medicinisch gebrauchte Species ist die neuerdings in den Südstaaten als bittergewürzhaftes Mittel bei Diarrhöen empfohlene, häufig drüsenlose *Ps. melilotoides* Micha, die in ihrem Habitus mit dem Steinklee (Melilotus) Aehnlichkeit hat. Die Wurzel ist spindelförmig, ½—2 Zoll dick, 8—12 Zoll lang, aussen hellbraun, innen weiss und frisch, von sehr aromatischem Geruch, der beim Trocknen verschwindet. Sie liefert 2 % ätherisches Oel und enthält keine Gerbsäure. Man macht daraus eine 20%ige Tinctur, die zu 4,0—15,0 g gegeben wird. Die Pflanze führt die Namen Congos root, Samson's snake root u. a. m. — Die Wurzel einer mexikanischen Species, *Ps. pentaphylla L.*, welche vor 60 Jahren von Mexiko aus in den europäischen Drogenhandel als Rad. Contrajervae albae gerieth, scheint nach einer neueren Untersuchung von Mariano Lozano y Castro ein Alkaloïd zu enthalten. In der mexikanischen Pharmakopöe ist auch *Ps. glandulosa L.* officinell, in Chile als Culen bezeichnet und als Tonicum und Wurmmittel oder äusserlich als Wundmittel empfohlen, historisch interessant dadurch, dass man sie lange Zeit als die Quelle des bekannten Maté oder Paraguaythee betrachtete, mit welchem die rautenartig riechende Pflanze aber gar nichts zu thun hat. (**6**, 1889. p. 345; **134**, 1889. p. 511; **36**, 1889. p. 649; **124**, 1889. p. 601.)

Digitized by Google

Pterocarpus Marsupium. Eine *Untersuchung verschiedener Kinosorten* (vier Sorten Malabarkino und fünf Proben gepulvertes Kino) des amerikanischen Handels hat Ch. H. Breidenbach ausgeführt, wobei sich herausstellte, dass zwei der letzteren, welche sich durch aromatischen Geruch und sehr dunkelrothgraubraune Farbe auszeichneten, nicht echt waren. Dieselben lieferten eine sehr graue Asche, während die von echtem Kino sehr weiss ausfiel und geringer (1,20—1,42 % gegen 2,50—2,80 %) war. Auch die Lösungsverhältnisse differirten; absoluter Alkohol löste von den beiden Proben ca. 90,0 gegen 92 - 98 in Malabar (Kino) und der in Alkohol unlösliche Theil löste sich auch in Wasser gar nicht auf. Aether löste von den beiden Kino nur 0,25 und 0,29 (gegen 0,43—0,85), Wasser 55,72 und 58,16 % (gegen 68,20 bis 72,17). — Verf. fand ferner, dass das beste Menstruum zur Herstellung von Tinctur absoluter Alkokol oder eine Mischung von 75 Theilen Wasser und 25 Theilen Alkohols sei, um eine sedimentfreie Tinctur zu erhalten. Er stellte endlich fest, dass Tinctura Kino mit Bleiacetat einen dunkelblauen Niederschlag giebt, während Tinctura Catechu einen hellgelben, Tinctura Kino mit 10 % Catechu einen graugrünen Niederschlag lieferte. (**6**, 1889. 71; **134**, 1889. p. 173; **19**, XXVII. p. 523.)

Soja hispida. Eine eingehende anatomische Studie der Sojabohne, deren Mehl neuerdings als Mittel gegen Diabetes angelegentlichst empfohlen wurde (s. Jahresber. 1888. p. 95; auch **36**, 1889. p. 90) veröffentlicht R. Blondel. Das Aeussere der Samen ist sehr verschiedenartig, sie sind bald weiss, bald braun, gelb, grün, violett oder roth gefärbt. Am meisten findet sich die gelbe Varietät. Die elliptischen Samen sind 9 mm lang, 6 mm breit und 4 mm dick. Die braunen Samen sind etwas kleiner als die weissen. Der Nabel ist elliptisch, 3 mm lang und mit einem kreisförmigen braunen Kamm eingefasst; im Centrum ist bei den weissen Samen eine dunkelgefärbte Linie bemerkbar, die bei den braunen Samen durch eine weissgefärbte Vertiefung ersetzt ist. Die durch das Mikroskop auf dem Querschnitt sichtbaren verschiedenen Zellschichtungen sind in der Originalarbeit durch eine Zeichnung erläutert, worauf hiermit aufmerksam gemacht wird (eine Beschreibung dieser Zellschichtungen an dieser Stelle würde zu weit führen). Neben Eiweissstoffen, Fettkörpern, Zucker oder Dextrin sollen nach früheren Analysen die Samen auch *Stärkemehl* enthalten, was vom Verfasser in Abrede gestellt wird. Derselbe versuchte die Stärke mit Hülfe von Jod in den verschiedenen Gewebschichten der Samen nachzuweisen, aber nicht die geringsten Spuren eines mit Jod sich bläuenden Stoffes konnten darin aufgefunden werden. Mit der grössten Sorgfalt wurde auch versucht, in anderen Pflanzentheilen (Stengel, Wurzel und Blätter) Stärkemehl nachzuweisen, aber es konnten nicht einmal Spuren dieses Körpers aufgefunden werden. (**75**, 1888. 537; **19**, 1889. p. 429; **134**, 1889. 118.)

Sophora. Thunberg führt die japanische Droge Kuh-shing,

Digitized by Google

Kusam oder Kusin auf eine Species dieser Gattung, *Sophora heptaphylla L.* zurück. Es ist diese Droge eine kantige, faserige Wurzel, welche in ihrer Heimath als Anthelminticum dient. Sie enthält nach Petit ein nicht giftiges bitteres Alkaloïd. Eine andere Sophora ist auf den Malayischen Inseln ein beliebtes Heilmittel, nämlich *Sophora tomentosa L.*, Upas bidji der Malayen. Wurzel und Samen werden gegen Cholera gebraucht und waren früher auch in Europa als Semen et radix anticholericae gebräuchlich. Sophora Japonica endlich, welche in China und Japan einheimisch ist, liefert die sogenannten chinesischen Gelbbeeren oder Waifa, bestehend in den unentwickelten Blüthenknospen, welche zum Färben der kaiserlichen Gewänder benutzt werden. Die ganze Pflanze enthält Rutin in grosser Menge (gegen 11 %), so dass bei der Verarbeitung des Holzes dieses Baumes Kolik und Diarrhöe bei den Arbeitern erzeugt wird. (**36**, 1889. p. 512.)

Toluifera Pereirae. Landerer theilte mit, dass er durch subkutane Injectionen einer Perubalsam-Emulsion überraschende Erfolge bei Tuberkulose erzielt habe. (**134**, 1889. p. 253, 355.)

Daraufhin haben Bräutigam und Nowack den Perubalsam bezw. seine näheren Bestandtheile auf ihre antibacilläre Wirkung geprüft und Folgendes feststellen können: 1. Reiner Perubalsam vermag Mikroorganismen binnen 24 Stunden zu tödten. 2. In Emulsion entbehrt er bis zu einer Concentration von 20 % jeder specifischen Wirkung auf Entwicklung und Wachsthum jener Culturen. — Somit finden die günstigen Resultate Landerer's bei der Tuberkulosebehandlung ihre Erklärung nicht in einer antibacillären Wirkung des Perubalsams und die Verfasser sprechen die Vermuthung aus, der Balsam möchte vielleicht eine Vernichtung der durch die Bacillen erzeugten Ptomaïnwirkung herbeiführen. (**35**, 1889. No. 24; **134**, 1889. p. 427.)

Binz macht den Vorschlag, sich durch Reindarstellung und Anwendung der die Wirkung des Perubalsams vermuthlich bedingenden Stoffe von den Händlern und Verfälschern unabhängig zu machen. Binz vermuthet, dass eine aus Zimmtsäure-Benzyläther, Benzoësäure-Benzyläther, freier Zimmtsäure und freier Benzoësäure dem Perubalsam in den Gewichtsverhältnissen nachgebildete Mischung der Handelsdroge in der arzneilichen Wirkung gleichkommen dürfte. (**36**, 1889. p. 318.)

Gehe & Co. bringen schon seit einiger Zeit das direct aus Perubalsam gewonnene Cinnameïn als sogenantes „Perubalsamöl" in den Handel. (**36**, 1889. p. 639.)

Tephrosia. Vermuthlich von einer Tephrosia stammt das unter dem Namen *„Fischgift"* aus Westafrika herübergekommene Holz, welches von Bruno Raue pharmakologisch untersucht worden ist. Die Droge wird auf Mozambique und auf den Südseeinseln von den Eingeborenen zum Fischfang benutzt. Die Gattung Tephrosia Pers. steht der Gattung Galega Tournef. sehr nahe. Galega tinctoria L. oder Tephrosia tinctoria Pers. wird in Ceylon wegen ihres Indigo-Gehaltes unter dem Namen Anil cultivirt.

Digitized by Google

Das Gift der oben genannten Droge zu isoliren, ist Raue leider nicht geglückt, da dasselbe zu leicht zersetzlich ist, um eine Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln zu vertragen. Dagegen konnte R. nachweisen, dass das active Princip kein Alkaloïd und kein Glykosid sei, sondern der Klasse der Harzkörper angehöre. In den meisten Fällen war die Wirkung des Giftes stärker als die des Pikrotoxins, doch war es bei einer einzigen Fischspecies merkwürdigerweise völlig erfolglos. (**92**, 1889. p. 369; **36**, 1889. p. 469.)

Ulex europaeus. Ueber das Alkaloïd der Samen, Ulexin, siehe Alkaloïde (Organ. Verbdgn.).

Vicia sativa. Nach der einschlägigen Untersuchung von Ritthausen sind im Samen der Wicke zwei krystallisirende, stickstoffreiche Körper, das Vicin und das Convicin, vorhanden, das erstere in ziemlich beträchtlicher, das zweite in sehr geringer Menge. Ausser diesen Körpern lassen sich, wie E. Schulze mittheilt, auch Betaïn und Cholin aus den Wickensamen darstellen. Der Verfasser erhielt aus 20 kg Wickensamen 11 bis 12 g Betaïn und 3 bis 3,5 g Cholin. (**24**, 1889. 1827; **19**, 1889. p. 849.)

Piperaceae.

Piper Betle. Eine interessante Studie über das *Betelkauen* und dessen Verbreitung hat Lewin veröffentlicht. (**36**, 1889. p. 373.)

Ueber Betelöl s. Aetherische Oele (Organ. Verbdgn.).

Piper Cubeba. C. B. Löwe beschreibt eine in Philadelphia vorgekommene Cubebensorte, die etwa 1/3 der normalen Grösse besitzt, von sehr dunkler Farbe und schrumpfigem Aussehen ist und den Geruch von Cubeben, aber einen weit schwächeren Geschmack besitzt. Der Stiel ist 1/3 länger als der Durchmesser der Cubeben. Mikroskopisch enthalten sie zahlreiche Oelzellen im Mesocarp, dagegen fehlt die in echten Cubeben das Endocarp bildende Steinschicht. Die Droge schliesst einen sehr rudimentären Samen ein und bildet vermuthlich unreife Cubeben. (**6**, 1889. p. 117; **134**, 1889. p. 264; **36**, 1889. p. 313; **19**, XXVII. p. 522.)

Piper methysticum. Aus einer von J. Holfert über Kawa veröffentlichten Abhandlung möge Folgendes hier mitgetheilt werden. Die sehr verästelte graugrüne Wurzel wiegt im frischen Zustande 1 bis 2 Kilo und besitzt ein saftiges Mark. Trocken bildet sie bis zu 500 g schwere starke Stücke. Die bis über faustdicken Hauptwurzeln sind, wie die etwa bleistift- bis federkieldicken daransitzenden Nebenwurzeln, aussen graubraun, mit leicht gewellten, gleichfarbigen Längsrunzeln, innen gelblich weiss. Die alten Wurzeln sind auf dem Querschnitt durch zahlreiche Holzstrahlen strahlig gefächert, zwischen diesen hohl oder mit Stärke ausstreuendem Markstrahlenparenchum erfüllt. Die Nebenwurzeln lassen sich nicht brechen, sondern zerfasern beim Versuche dazu

Digitized by Google

in die einzelnen zähen Holzstrahlen, indem die Rinde abblättert und das Markparenchym stärkestreuend zerreisst. Junge Nebenwurzeln sind pentarch, werden aber später durch secundäre Markstrahlen, die den primären bald völlig gleichwerthig sind, d. h. die Mitte erreichen, reichstrahlig. Das im Centrum vorhandene Mark ist verhältnissmässig klein und nimmt im Maximum ein Viertel des Querschnittes ein. — Die Anatomie ist im Wesentlichen folgende: Auf einen wenigzellreihigen Aussenkork folgt die Mittelrinde, aus unregelmässigen braunen dünnwandigen Parenchymzellen bestehend. Einzelne derselben, sowie der Markstrahlenzellen sind mit hellgelbem Harz erfüllt. Daneben kommen in der Rinde vereinzelte, relativ weitlichtige Steinzellen vor. Die Siebtheile sind auf dem Querschnitt im Umriss tangential gestreckt, die Elemente derselben sind stark collabirt. Die Holztheile bestehen aus sehr weiten Gefässen und zahlreichen Tracheïden. Die sehr breiten, auf dem Querschnitte keilförmigen Markstrahlen bestehen aus unregelmässigen, dünnwandigen, isodiametrischen oder schwach radial gestreckten Parenchymzellen; im späteren Alter pflegen die inneren derselben zu zerreissen, so dass grosse Lücken entstehen. Das im Centrum liegende Mark, wie die Markstrahlen und die Parenchymzellen der Mittelrinde sind dicht mit Stärke erfüllt. Auch in den Tracheïden findet sich Stärke reichlich vor. — Die Stärkekörner sind einzeln und dann ausnahmslos rund, oder zu zweien semmelförmig vereinigt, zuweilen auch zu dreien bischofshutgestaltig mit abgeplatteten Rändern zusammenhängend. Der stets im Centrum befindliche Spalt ist zwei-, drei- oder vierstrahlig. Die Körner sind 0,0054 bis 0,021 mm gross. — Der Geruch der Droge ist eigenartig, der Geschmack zusammenziehend bitter, das Kauen derselben ruft Vermehrung des Speichels hervor. (**36**, 1889. p. 685.)

Das *Methysticin* ist, wie C. Pomeranz feststellte (s. Jahresber. 1888. p. 96), ein Derivat des Protocatechualdehyds, denn durch Oxydation des Methysticins mit oxydirenden Agentien entsteht Piperonal. Neuerdings von R. Glenk über das Methysticin gemachte Angaben bringen im Wesentlichen nichts Neues. Er fand den Schmelzpunkt zu 133° und bestätigt, dass Methysticin mit conc. Schwefelsäure Karminfärbung, mit conc. Salpetersäure röthlichbraune, mit conc. Salzsäure orangerothe Färbung giebt. Desgleichen hat er das Auftreten des heliotropinartig riechenden Piperonals bei der Einwirkung oxydirender Agentien ($KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) beobachtet. (**6**, 1889. No. 1; **92**, 1889. p. 71; **134**, 1889. p. 131; **19**, 1889. p. 421.)

Lavialle will aus der Kawa ein von ihm *Kawaïn* genanntes Alkaloïd gefunden haben. Zur Darstellung wird die Kawawurzel mit 60%igem Alkohol extrahirt, der Auszug zur Syrupconsistenz gebracht und dieser Syrup dann mit Wasser versetzt. In den Niederschlag gehen die Harze, das Alkaloïd bleibt in der wässerigen Lösung und wird derselben nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Wird die

Digitized by Google

ätherische Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, so krystallisirt aus ihr das schwefelsaure Kawaïn aus, welches prismatische Krystalle bildet, in gleichen Theilen Wasser löslich, dagegen in Alkohol schwer löslich und in Aether unlöslich ist. Eine Formel für das Kawaïn ist nicht angegeben, ebensowenig, ob die Substanz Stickstoff enthält und ob sie wirklich eine Base ist. —

Ferner sei darauf hingewiesen, dass der Name „Kawaïn" von Borke einem nicht näher definirten Körper zuertheilt wurde, der bei der Oxydation Benzoësäure lieferte. Ob diese beiden Substanzen identisch sind, muss abgewartet werden; andererseits ist darauf aufmerksam zu machen, dass der Name Kawaïn sogar als Synonym für Methysticin gebraucht wird. (Aus L'Union Pharm. durch **134**, 1889. 131; **124**, 1889. 283; **92**, 1889. 72.)

Plantagineae.

Plantago Ispaghula. Der aus den Samen von Pl. Ispaghula Boxb. (Pl. decumbens) gewonnene Schleim wird als innerliches Mittel bei chronischen Diarrhöen empfohlen. (**36**, 1889. p. 167.)

Platanaceae.

Ueber die *Gesundheitsschädlichkeit der Platanenhaare* siehe die Mittheilungen in **36**, 1889. p. 680.

Plumbaginaceae.

Statice brasiliensis soll nach Acard Uterus-Contractionen bewirken; den wirksamen Stoff will er in einem flüchtigen Körper gefunden haben, der sich erst bei der Berührung mit Wasser zu bilden scheint. (**36**, 1889. p. 665.)

Polygalaceae.

Polygala butyracea. Ueber ein *neues afrikanisches butterartiges Fett* (Maloukang oder Ankalaki) berichten E. Heckel und F. Schlagdenhauffen. Die Mutterpflanze findet sich wild in den Landschaften Timoré und Korauka im Gebiete des oberen Niger, bei 9° n. Br. und 15° w. L. und wird in Sierra Leone cultivirt. Es ist eine Polygala-Art, ein buschiges Gewächs, das im Habitus an Spartium erinnert und die Höhe von 2—2½ m erreicht, mit schlanken, walzligen, nicht gestreiften Aesten, die, wie der Stamm, zottig behaart sind. Die Frucht ist eine elliptische, vierseitige, glatte Kapsel. Die zur Bereitung des Fettes dienenden Samen sind eiförmig, leicht abgeplattet, 5 mm lang und 3 mm breit, aussen schwärzlich oder rehfarben, glänzend. Das Episperm geht oben in einen gekrümmten Schnabel über, dessen Spitze sich an der Placenta inserirt und der auf seiner convexen Fläche einen Büschel feiner, langer, einzelliger Haare trägt, während am anderen Ende die dort vorhandenen Haare mehr einzeln stehen. Die Samen wiegen durchschnittlich 0,013 g und zeigen ein ziemlich lockeres, ölhaltiges Endosperm, das den Embryo überall bedeckt, dessen Cotyledonen verhältnissmässig gross und dessen

Digitized by Google

Würzelchen kurz und nach dem Hilus gekehrt ist. Das Endosperm besteht aus einer gelbbraunen Zone von dickwandigen Parenchymzellen ohne Inhalt, mit wenigen Steinzellen, und aus sehr langen Palissadenzellen mit intensiv verdickten Wandungen; der ölige Kern besteht aus zahlreichen dünnwandigen, in horizontalen Schichten angeordneten kleinen Zellen, welche ganz mit rundlichen, festen Fettkörnchen gefüllt sind und kein Aleuron enthalten. Der Fettkörper wird wie die Zellwände sehr leicht von Anilinviolett gefärbt. Die Pflanze stellt sich an die Seite von Polygala tenuifolia Lk. (P. rarifolia DC., P. stenopetala Klotzsch) und P. multiflora Loir., welche Olivier als Angehörige der Flora von Sierra Leone bezeichnet; doch zeigt die Polygala butyracea, wie die neue Pflanze genannt wird, in der Form der Blätter und Blumenblätter, im Blüthenstande und in der Persistenz der Bracteen charakteristische Unterschiede. Ob die Samen der beiden nahestehenden Species ebenfalls Fett in ungewöhnlich grosser Menge enthalten, ist unbekannt. Die Maloukangbutter schmeckt wie Nusskern, schmilzt vollständig bei 52 ° und wird bei 33 ° wieder fest; ihr spec. Gew. ist 0,94. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich orange, später braun. Mit Alkalien verseift sie sich leicht. Nach der gemachten Analyse enthält die Butter in 100 Th. 31,5 Oleïn, 4,8 freie Palmitinsäure, 57,54 Palmitin und 6,16 Myristin. Eine geringe Menge Ameisensäure und Essigsäure war gleichfalls vorhanden. (**75**, 1889. p. 148; **134**, 1889. p. 663; **51**, 1889. 379; **99**, 1889. p. 896.)

Polygala Senega. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare* giebt J. Holfert (s. p. 2). Die primäre Rinde wird bei den Wurzeln dieser Pflanze in einem sehr frühen Stadium abgeworfen, etwa gleichzeitig mit der Entstehung der ersten secundären Gefässe. Sämmtliche untersuchten Haupt- und Nebenwurzeln wurden diarch gefunden. Eine 2,2 mm starke Nebenwurzel besitzt zwei Gefässstrahlen von je vier bis fünf Gefässen, welche in radialer Reihenfolge ohne Unterbrechung aneinanderstossen und deren polygone Lumina 5 bis 8 μ gross sind. Mit der Entstehung der secundären Gefässe, also mit dem Beginn des secundären Dickenwachsthums, beginnt die Anordnung der Elemente eine ungleiche zu werden, nämlich eine in der Symmetrie-Axe spiegelbildliche. Die Symmetrie-Axe steht senkrecht zu den beiden primären Gefässstrahlen. Vor dem Siebtheile des einen Gefässbündels befindet sich ein einziges secundäres Gefäss, vor dem des anderen dagegen fünf. Die Weite der secundären Gefässe beträgt 15 bis 23 μ. Die Bildung der Holzzellen hat natürlich ebenfalls in dem stärker entwickelten der beiden secundären Bündel in viel reichlicherem Maasse stattgefunden. Der Umriss des gesammten Holzkörpers ist jedoch nichtsdestoweniger fast kreisrund. Zwischen den primären Siebtheilen und dem Holztheile liegt deutlich die cambiale Zone. Die Wände der Siebelemente sind stellenweise stark verdickt. Von den primären Ge-

Digitized by Google

fässstrahlen laufen nach der Peripherie die primären Markstrahlen aus, bestehend aus je drei Reihen tangential gestreckter Parenchymzellen. Ebenso gestaltete parenchymatische Zellen liegen in 2 bis 3 Reihen zwischen Siebtheil und Kork, welcher hier noch allein von der verkorkten Endodermis gebildet wird. Die Gestalt ihrer Zellen ist jedoch noch dieselbe, wie sie den jugendlichen Endodermiszellen eigen ist. Im Verlaufe des Wachsthums entstehen secundäre Siebtheile. Die secundären Gefässbündel werden durch secundäre Markstrahlen von einander getrennt, welche die für Senega charakteristische Verschiedenheit (breit und schmal) zeigen. Ueberhaupt wird der Bau der ganzen Wurzel infolge des beschriebenen ungleichmässigen Wachsthums der zu beiden Seiten des primären Gefässstrahles liegenden Theile ein durchaus excentrischer, bleibt jedoch innerhalb gewisser Grenzen symmetrisch. Bei älteren Wurzeln ist es schwer, die Lage der primären Gefässe aufzufinden, jedoch kennzeichnet sich stets deutlich ein innerer Kern primären Holzes. Derselbe ist im Gegensatze zum Umriss des secundären Holzes kreisrund und wird gebildet aus dem Zweistrahl primärer Gefässe, umgeben von zahlreichen Holzzellen, deren Lumina sich auf dem Querschnitte von denen der primären Gefässe wenig unterscheiden, sowie einigen wenigen secundären Gefässen. Dieser Kern wird von einem mehrzellreihigen Ringe tangential gestreckter Holzzellen umgeben. Von den Enden der primären Strahlen laufen nach der Peripherie hin die beiden primären Markstrahlen. Secundäre Markstrahlen verschiedener Gestalt (schmale und breite) füllen den Raum zwischen den beiden Siebtheilen aus. Stets jedoch liegt die Axe, welche man auf einem beliebigen Querschnitt vom Kiel durch das organische Centrum der Wurzel (mittleres primäres Gefäss) legt, senkrecht zur Richtung der primären Gefässstrahlen. Diese Linie ist gleichzeitig die Symmetrieaxe des ganzen anatomischen Bauplanes der Senegawurzel. (**19**, XXVII. p. 499.)

Die zur Zeit im *amerikanischen Handel befindlichen Senegasorten, die südliche oder westliche und die nördliche Senega* beschreibt J. U. Lloyd in einer vorzüglichen Abhandlung, welcher auchAbbildungen beigegeben sind. Die südliche Sorte stellt die ursprüngliche Senega des Handels dar, welche von der in den nördlichen Staaten der Union und in Canada einheimischen tropischen Polygala Senega L. stammt. Da diese Pflanze nirgends häufig war, rückten mit der Bewaldung und Urbarmachung des Landes die Bezugsquellen der Senega nach den westlichen und südwestlichen Staaten, so dass nach und nach Virginien, Tennessee, Nordcarolina, Kentucky, Arkansas, Ohio, Indiana, Illinois und Missouri den Bedarf deckten. Diese ausschliesslich von der typischen Form und von Polygala Senega L. var. latifolia abstammende kleine Senega (small Senega) der Sammler erreicht an der Basis selten die Dicke eines gewöhnlichen Bleistifts; 800 grössere Wurzeln geben 1 kg. Der charakteristische Kiel kommt nach Lloyd besonders ausgeprägt den sog. unreifen (jüngeren)

Digitized by Google

Wurzeln zu, bei älteren Wurzeln findet er sich oft nur noch äusserlich deutlich am unteren Ende. Der eigenthümliche Geruch frisch zerstossener Wurzeln rührt von einem dem Wintergreenöl ähnlichen, vielleicht damit identischen ätherischen Oele her, wovon indess 25 kg nur 2,0 g geben. — Die nördliche oder weisse Senega ist seit dem Anfang der 70er Jahre im Handel aufgetreten, stammt aus Wisconsin und Minnesota und überwiegt jetzt bedeutend auf dem amerikanischen Markte. Sie ist weit grösser, so dass durchschnittlich 180 Wurzeln auf 1 kg kommen, doch existiren im Handel ganze Ballen, in denen 48 Wurzeln auf 1 kg gehen. Der knollige, mit vielen Stengelresten versehene Kopf hat 2,5—7 cm, die Wurzel 1,25—2,5 cm Durchmesser, ist wenig verästelt und gebogen und nahezu frei von Wurzelfasern, die bei der ursprünglichen Senegawurzel stets reichlich vorhanden sind. Der Holzkörper überwiegt bei dieser Varietät die Rindentheile beträchtlich und viel mehr als bei den kleineren Wurzeln. der Kiel fehlt, der scharfe Geschmack tritt nur langsam hervor, Lloyd hält die neuere Wurzel wegen des Ueberwiegens des Holzes für schwächer als die südliche Sorte und glaubt, dass die Pflanze, welche die erstere Sorte liefert, eine zwischen Polygala Senega und der Var. latitolia stehende Abart von üppigerem Wuchs, grösserer Stengel- und Blätterzahl und längeren und kräftigeren Blüthentrauben ist. — Nach Lloyd findet sich im amerikanischen Grosshandel keine Verfälschung der Senega und sind die in Europa darin angetroffenen Fasern von Panax quinquefolius oder Cypripedium pubescens wahrscheinlich nicht in Amerika, gewiss aber nur zufällig beigemengt. Die Wurzeln der von Maisch als Stammpflanze der „weissen“ Senega bezeichneten Polygala Boykinii Nutt. finden sich zwischen der südlichen Senegawurzel niemals, die Pflanze selbst ist auch zu selten, um irgendwie für den Senegahandel Bedeutung gewinnen zu können. Es stellen danach die beiden Senegaarten des amerikanischen Handels nur Wurzeln einer und derselben durch Klima und Bodenbeschaffenheit veränderten Pflanze dar. (**101**, 1889. p. 86; **134**, 1889. p. 324; **99**, 1889. p. 387.)

Die in Deutschland vielfach angenommene *Verwechslung der Wurzel von Polygala Boykinii mit derjenigen von Polygala Senega* beim Einsammeln ist nach Mohr einfach unmöglich, da das Floragebiet beider Pflanzen verschieden ist. Polygala Boykinii findet sich nördlich vom Tennesseeflusse nicht vor und wächst weder in Tennessee, noch auch in Nordcarolina, nur in Georgia ist ein Standort bekannt. Das Sammeln der Wurzeln von P. Boykinii zum Zweck absichtlicher Verfälschung der Senega ist bei dem zerstreuten Vorkommen der ersteren nicht denkbar. Dieselbe ist eine schmächtige Pflanze, deren dünne Stengel einem Wurzelschaft entspringen, der bei den stärksten Exemplaren dem der kleinsten Wurzel der Senega entspricht; die dünnen Hauptwurzeln sind weiss, vollständig glatt und tragen wenige Wurzelfasern. Uebrigens scheint die Pflanze in ihrer Wirkung mit der echten Senega voll-

Digitized by Google

kommen übereinzustimmen. (**101**, 1889. p. 191; **134**, 1889. p. 592; **116**, 1889. p. 319.)

Die *weisse oder falsche Senega* (ohne den charakteristischen Kiel) stammt nach Maisch nicht von Polygala Boykinii, sondern mit Sicherheit von *P. alba Nutt.*, einer früher als Varietät der Senega beschriebenen Pflanze, welche Nuttall 1818 zu einer besonderen Art erhob, zu welcher nach Porter auch die von Torry und Gray als P. Beyrichii beschriebene Species gehört. Nach Porter ist die Senega von Kansas diese Polygala alba, als deren Heimath Nuttall die Missouriebene und den oberen Theil von Louisiana, wo sie die einzige Polygalaart bilde, bezeichnet. Sie geht aber viel weiter südlich bis nach Texas und bis in Mexiko hinein. Rothrock fand sie in Arizona in einer Seehöhe von mehr als 7000 Fuss. Nuttall hat die Pflanze als ein kleines, kaum über 1/2 Fuss hohes, perennirendes Gewächs mit einfachem Stamme, abwechselnden, linienförmigen, am Rande umgerollten Blättern, und traubig gestellten Blüthen und abgerundeten Flügeln, welche etwa die Länge der Blumenkrone haben, beschrieben. Die Pflanze variirt aber in ihrem grossen Verbreitungsbezirk sehr, so dass z. B. Chapman nicht von einer einzigen, sondern von mehreren, aufrechten und schliesslich oben verzweigten Stengeln, welche von einer etwas holzigen Wurzel ausgehen, redet. Die Kansas Senega, welche völlig der früher als weisse Senega beschriebenen Droge gleicht, hat nie die dunkelbraune Farbe, welche früher die Senegawurzel des Handels charakterisirte. Sie bildet ziemlich ganze, 4—6 Zoll lange Wurzeln, die oben 5/8—1 Zoll dick sind und eine Menge Stielreste tragen. Unterhalb des Wurzelkopfs reducirt sich ihre Dicke plötzlich bis auf 1/4 Zoll. Rinde und Inneres sind fast weiss. Aeltere Wurzeln haben namentlich in der Nähe des Wurzelkopfes eine dünne Korkschicht von der Farbe der Enzianwurzel. Die Hauptwurzel ist fast grade, die daneben vorhandenen, 6—8 dünneren Aeste sind nach unten gekrümmt, nicht horizontal ausgebreitet, wie bei echter Senega. Der Kiel fehlt, nur bei den allerdicksten Stücken sind leichte Andeutungen unmittelbar am Wurzelkopfe, doch ist der Querschnitt an allen Theilen der Wurzel constant kreisförmig. Die innere Partie der falschen Senega ist nach Entfernung der Rinde völlig geschmackfrei, ohne jede Schärfe. Maisch bestreitet nicht die Angabe von Lloyd, dass es gute, brauchbare Wurzeln von Senegaarten ohne deutlichen Kiel gebe, hält aber die Senega alba von West-Missouri und Kansas für unwirksam. (**6**, 1889. p. 449; **101**, 1889. p. 236; **134**, 1889. p. 664; **36**, 1889. p. 678.)

Beiträge zur Kenntniss der Senegawurzel hat auch L. Reuter geliefert und Versuche zur Feststellung einer Werthbestimmungs-Methode angestellt. Als Bestandtheile werden in der Literatur angegeben: Fettes Oel und Harz; Spuren ätherischen Oeles; Zucker (7 %); Senegin (2—5 %); gelber Farbstoff; äpfelsaure Salze (Stärkemehl fehlt vollständig). Bei Extraction verschiedener Senegawurzeln mit Aether erhielt Verf. 4,30 % fettes Oel und

Digitized by Google

0,38 % Harz in einer als depurat bezeichneten Sorte; 3,70 fettes Oel und 0,90 Harz in einer 15 Jahre alten Wurzel; 4,26 fettes Oel und 0,40 Harz in einer Senega aus Brüssel. In den frischeren Senegawurzeln wurde demnach ein bedeutend geringerer Harzgehalt festgestellt als in der 15 Jahre alten Wurzel. Das ätherische Oel ist als ein Gemisch aus Salicylsäure-Methylester und einem Ester der Baldriansäure aufzufassen; der Gehalt an Salicylsäure-Methylester wurde durch die für Salicylsäure im allgemeinen charakteristische violette Eisenchlorid-Reaction bestimmt. Den von Langbeck (s. Jahresber. 1881/82 p. 245) gezogenen Schluss, dass die ältere Wurzel einen höheren Gehalt an Salicylsäure-Methylester habe, weil derselbe neben Zucker als Zersetzungsproduct des Saponins auftrete, hält Reuter für irrig, da von anderen Forschern die Zersetzung des Saponins (Senegins) in Zucker und Sapogenin festgestellt worden sei; auch hat er sich überzeugt, dass ganz natürlich die frischere Wurzel einen höheren Gehalt an ätherischem Oel (es wurden gefunden 0,28; 0,25; 0,30; 0,33 %) aufweist, während die 15 Jahre alte Senega frei hiervon ist. An Zucker fand Verf. in verschiedenen Sorten 5,5; 6,2; 6,35 und 7,3 % (auf Traubenzucker berechnet); an Senegin 2,3; 2,8 und 3,5 %. Trockenbestimmungen der Senega bei 110° C. ergaben 9,3; 10,3; 10; 10,7, eine vorzügliche, stark riechende Sorte 12 % Wassergehalt. Zur Feststellung des Unterschiedes der kürzeren oder längeren Infusion der Wurzel wurden Extractbestimmungen vorgenommen, welche ergaben: nach 5 Minuten langer Infusion 12,5; nach 10 Minuten 17,5, nach 15 Minuten 18, nach 30 Minuten 19,8, nach 60 Minuten 26 % Extract. Bei einer zweiten Reihe von Versuchen ergab die viertelstündige Belassung des Senegainfusums im Dampfbade einen Gehalt von 18 %, die halbstündige Infundirung dagegen einen solchen von 22 % Extract. — Reuter schliesst diese Mittheilungen mit dem Ausspruch, dass man bei der Werthbestimmung der Senegawurzel besonders den Gehalt derselben an fettem Oel und Harz, sowie das Vorhandensein ätherischen Oeles, endlich auch den Feuchtigkeitsgehalt zu berücksichtigen hat. (**19**, XXVII. p. 309 u. f.)

L. Reuter berichtet weiterhin über einige von Th. Christy erhaltene Senegasorten, deren Aussehen von ihm ausführlich beschrieben wird. Die erste Sorte ergab 9,8 % Wassergehalt, 0,0033 Gehalt an Salicylsäure-Methylester in der lufttrockenen, 0,001 in der bei 110° getrockneten Wurzel; das Aetherextract bestand zu 5,779 % aus in Petroläther löslichem fetten Oel und 1,521 % aus in Petroläther unlöslichem Harz. Die zweite Sorte ergab 10,1 % Feuchtigkeit, 0,125 Salicylsäure-Methylester in der lufttrockenen, 0,025 in der bei 110° getrockneten Wurzel; 7,1 Aetherextract, davon 6,454 fettes Oel und 0,646 % Harz. Die dritte Sorte besass einen ziemlich starken Geruch; bei 110° C. getrocknet, verlor sie 10,5 %; lufttrocken ergab sie einen Gehalt von 0,45 %; bei 110° C. getrocknet einen solchen von 0,08 % Salicylsäure-Methylester. Der Verdunstungsrückstand des ätherischen Aus-

Digitized by Google

zuges bestand aus 5,748 % fettem Oel und 0,554 Harz. — Zwei deutsche Handelssorten — electissima und depurata benannt — zeigten ihrem Aussehen nach, dass derartige Benennungen schlecht gewählt insofern, als sie sich hinsichtlich der Reinheit völlig ebenbürtig waren. Das Alter der Wurzel zur Zeit der Einsammlung und der dem Alter entsprechende Bau der Wurzel dürfte besonders bei der Senegawurzel allein massgebend sein zur Feststellung einer Handelsbezeichnung, aus welcher der Apotheker sofort ersehen kann, auch wenn er nur die Preisliste einer Firma zur Hand hat, welche Sorte er unter dieser oder jener Titulatur bekommt. Jedenfalls dürfte sich die Einführung von Bezeichnungen wie Radix Senegae depurata capitibus majoribus, Radix Senegae depurata capitibus minoribus empfehlen; letztere entspräche dann der „electissima", erstere der „depurata".

Die Untersuchung der beiden Sorten bezüglich des Verlustes beim Trocknen bei 110° C., dann des Gehaltes an fettem Oele, Harz und Salicylsäure-Methylester ergab folgende Werthe:

	I. electissima.	II. depurata.
Verlust beim Trocknen	6 %	7,6 %
Aether-Extract (Oel + Harz) . . .	7,2 „	7 „
Hiervon fettes Oel	6,55 „	6,35 „
„ Harz	0,62 „	0,6 „
Mit Petroläther extrahirt:		
1. direkt durch einf. Maceration, fettes Oel	6,6 „	6,3 „
2. in Soxhlet's Apparat, fettes Oel . .	6,7 „	6,32 „
Gehalt an Salicylsäure-Methylester		
vor dem Trocknen der Wurzel . . .	0,13 „	0,16 „
nach dem Trocknen der Wurzel . .	0,01 „	0,025 „

Die von Polygala Boykinii (richtiger P. alba Nutt. s. oben) stammende Wurzel besitzt so charakteristische makroskopische Merkmale, dass eine Vermischung mit der officinellen Waare sich leicht und sicher feststellen lässt, freilich nur bei ganzer Waare. Ob die falsche Senega von der echten differirende chemisch nachweisbare Bestandtheile hat und in geschnittener Wurzel ein zweifelloser Nachweis derselben ausgeführt werden kann, müssen noch nähere Untersuchungen lehren. Auch über verschiedene, zweifellos echte von Fr. Hoffmann New-York erhaltene Senega-Muster wird Verfasser noch nähere Mittheilungen machen. — Cypripediumwurzeln, welche der Senegawurzel beigemengt werden, sind frei von Salicylsäure-Methylester, ebenso die Ginsengwurzel, welche als zufällige Beimischung angetroffen wird.

Reuter empfiehlt zum Schluss zur Bestimmung des Alters resp. des Gehaltes der Wurzel an Salicylsäure-Methylester folgende Vorschrift für eine neue Pharmakopöe: „5 g lufttrockene Senegawurzel, mit 50 cc Wasser von ca. 60° übergossen, muss nach 15 Minuten ein Filtrat geben, welches mit 3 Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 50 cc Aether ausgeschüttelt, an letzteren soviel Salicylsäure abgiebt, dass nach Aufnahme der freiwillig ver-

Digitized by Google

dunsteten ätherischen Ausschüttelung mit 20 cc Wasser von 60° auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine deutlich violette Farbenreaction eintritt." — Als abgekürztes Verfahren giebt Reuter bald darauf an, 5 g Senegawurzel mit 30 g Aether zu maceriren, nach einer Stunde abzufiltriren und den Aether in einem 20 g warmes Wasser enthaltenden Becherglase bei 35° verdunsten zu lassen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die wässerige Flüssigkeit mit Eisenchlorid geprüft; das auf dem Wasser schwimmende Oel-Harz-Gemenge stört in keiner Weise. (**19**, XXVII. pp. 452 u. 549; **116**, 1889. pp. 219 u. 274; **101**, 1889. p. 169; **124**, 1889. p. 350.)

Bei der *chemischen Untersuchung der sog. falschen Senegawurzel von Polygala alba* fand L. Reuter den Senegin-Gehalt zu 1,067 %, den Harzgehalt zu 0,85 %, den Gehalt an fettem Oele zu 0,2 %. Salicylsäure-Methylester konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. — Eine japanische Senega, welche von Shimoyama in Tokio stammt, gab an Aether 9,6 % einer braun-gelben Masse ab, davon 0,8 % Harz, 8,8 % Oel, dieselbe enthält ferner ebensowenig wie erstgenannte Salicylsäure-Methylester; sie riecht vielmehr patchoulyartig. Der Senegingehalt betrug 0,657 %. Die Mutterpflanze ist nach Shimoyama vielleicht Polygala tenuifolia. Im äusseren Habitus hat die japanische Senega mit der echten, sowie mit der sogen. falschen Senega nichts gemein. Die Wurzel ist biegsam, an vielen Exemplaren entschieden geringelt, von blass gelblich-brauner Farbe, zuweilen wurmförmig gekrümmt. (**19**, XXVII. p. 927.)

A. Tschirch theilt mit, dass jetzt eine Senega im Handel vorkomme, die wohl den für Senega bezeichnenden Kiel besässe, dass derselbe aber verschwinde, sobald die Wurzel in Wasser aufgeweicht werde. (**36**, 1889. p. 609; **134**, 1889. p. 598; **133**, 1889. p. 715.)

Senegin und *Saponin* sind nach M. Funaro wohl chemisch nahe verwandte Körper, aber nicht, wie bisher angenommen wurde, identisch. Verf. erhitzte nämlich Senegin in salzsaurer Lösung im Kohlensäurestrom längere Zeit und unterwarf die dabei gebildete Glykose der Elementaranalyse. Der dabei gefundene procentische Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff war aber ganz verschieden von der Zusammensetzung des durch die gleiche Behandlung von Saponin erhaltenen Sapogenins (nach Rohleder). Aus diesem Grunde hält Funaro die aus Senegin erhaltene Glykose für einen besonderen eigenartigen Körper, den er in Analogie mit dem Sapogenin *„Senegenin"* nennt, dessen Formel als $C_{40}H_{32}O_{14}$ aufzufassen ist. (**57**, XIX. 1889; **134**, 1889. p. 747.)

Polygonaceae.

Sagopyrum esculentum (Buchweizen) soll sich als ein vorzügliches Nahrungsmittel bei Diabetes erwiesen haben, wie F. von Müller auf Grund der Beobachtungen amerikanischer Aerzte mittheilt. (**36**, 1889. p. 423.)

Digitized by Google

Rheum. Infolge der Mittheilung von Boni (s. Jahresber. 1888. p. 99), wonach sich die europäischen Rhabarbersorten durch einen bedeutend niederen Aschengehalt von der chinesischen Wurzel unterscheiden sollten, hat A. Kremel, da dieser Umstand für die Untersuchung, namentlich des Rhabarberpulvers, von Wichtigkeit sein würde, eine Reihe von Proben Rhabarber verschiedenster Abstammung auf ihren *Aschengehalt* untersucht und gefunden, dass der Aschengehalt der verschiedenen Rheumsorten viel zu grossen Schwankungen unterworfen ist (auch der der chinesischen Sorten schwankte zwischen 10 und 28 %), als dass daraus bestimmte Schlüsse über die Herkunft gezogen werden könnten. Ebensowenig zutreffend ist der Unterschied im Gehalte an kohlensaurem Kalk der Asche, welchen Boni gleichfalls für die europäischen Wurzeln bedeutend niedriger als für die chinesischen angiebt. (**92**, 1889. p. 105; **36**, 1889. p. 148; **19**, XXVII. p. 320.)

Um die Insecten, welche Rhabarberstücke befallen, zu beseitigen, haben Sawer und Ferguson als einziges Mittel das Schwefeldioxyd wirksam befunden, dessen Anwendung sich aber nur empfiehlt, nachdem die Rhabarberstücke völlig ausgetrocknet sind, da sonst das Gas von der Feuchtigkeit aufgesaugt und festgehalten werden würde. Die Güte des Rhabarbers soll durch die Schwefel-Räucherung durchaus nicht beeinträchtigt werden. Allen anderen Mitteln gegenüber, als Vacuum, Hitze, Kohlenoxyd und Insectenpulver zeigte sich das Insect als höchst widerstandsfähig. (**91**, 1889. p. 143; **36**, 1889. p. 650.)

Rumex hymenosepalum Torr. Das Extract der Canaigre-Wurzel, welche in grossen Mengen aus Westtexas und Neu-Mexiko erhalten werden kann, scheint dem Gambir als Gerbmaterial Concurrenz zu machen. Die Wurzel, die Raiz del Indio der Mexikaner, besteht aus schweren, spindelförmigen Stücken von 6 Zoll Länge und 1—3 Zoll Durchmesser, ist aussen dunkelrothbraun, an alten Stücken selbst schwarz, innen gelb bis gelbbraun. Gut getrocknet sind sie ausserordentlich hart. Der Gerbstoffgehalt ist sehr verschieden angegeben. Die neueste Analyse von Trimble wies 17,33 % nach. Einzelne Analytiker geben viel mehr, sogar 28,57 % an. Das fragliche Extract besitzt einen Gerbsäuregehalt von 50—60 %. Auffällig ist die grosse Menge von Stärkemehl, die sich neben dem Tannin findet (nach Kalteyer 18 %). Aus dem wässrigen Aufgusse lassen sich mittelst Aether Krystalle erhalten, welche weder Gallussäure noch Catechin zu sein scheinen. (**6**, 1889. p. 395; **134**, 1889. p. 592; **51**, 1889. p. 129.)

Polypodiaceae.

Aspidium filix mas. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Sämmtliche untersuchte Wur-

Digitized by Google

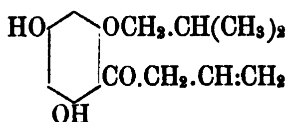
zeln und Nebenwurzeln der Pflanze sind diarch. Eine 0,1 mm starke Nebenwurzel besitzt sechs Gefässe. Dieselben nehmen eine sehr regelmässige Stellung ein. Die beiden Erstlinge sind je 2,5 μ weit. In radial-centripetaler Folge dahinter liegen zwei Gefässe von je 5 μ lichter Weite. Hieran schliessen sich im Centrum die zwei grössten Gefässe an, welche jedoch nicht in der Richtung der Gefässstrahlen aneinander stossen, sondern in einer Richtung, welche dazu senkrecht steht. Ihre Weite beträgt je 15 μ. Sie sind den Siebtheilen unmittelbar benachbart. Das Pericambium ist einzellreihig, ebenso die Endodermis, beide aber zartwandig; auch scheint die Endodermis nicht verkorkt zu sein. Die der Endodermis benachbarten Zellen der primären Rinde, welche erhalten bleibt, sind tangential gestreckt und stark verkorkt. Nach dem Rande zu nimmt die Verkorkung ab. Die Epidermis trägt die Wurzelhaare. Auf die Gefässstrahlen laufen in der primären Rinde Rindenstrahlen zu, deren Zellen im Gegensatze zu den übrigen Zellen der Rinde nur schwach verkorkt sind. (**19**, XXVII. p. 508.)

Im Anschlusse an seine frühere Arbeit über Filix mas hat Daccomo die *Filixsäure* einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, welche nicht allein zu einer neuen Elementarformel ($C_{14}H_{16}O_5$) führte, sondern auch verschiedene neue Verbindungen (Ester, Anilid u. s. w.) kennen lehrte und darthut, dass die Filixsäure ein Isobutylderivat des Naphtyalins (nicht Dibutrylphloroglucin, wie Grabowski angab) sei. (Siehe auch Jahresber. 1888. p. 60.). (**10**, 1889. p. 285; **36**, 1889. p. 137; **51**, 1889. p. 128.)

F. Lück macht darauf aufmerksam, dass diese Annahme des Beweises noch sehr bedürfe. Der Umstand, dass bei der Oxydation der Filixsäure sich Phtalsäure gebildet habe, sei allein noch nicht maassgebend, denn bekanntlich entstehe Phtalsäure bei der Oxydation sehr vieler organischer Verbindungen, welche nicht Napthalinderivate sind. (**24**, 1888. p. 1465.)

E. Paterno weist darauf hin, dass die Daccomo'sche Arbeit innere Widersprüche aufweise, so dass man gut thun werde, an der alten Formel für die Filixsäure, welche dieselbe als Dibutyryläther des Phloroglucius erscheinen lässt, festzuhalten, bis die Daccomo'schen Resultate durch eine Nachprüfung Bestätigung erfahren. (**24**, 1889. p. 463; **134**, 1889. p. 236.)

Die Filixsäure ist nach den Untersuchungen von H. Schiff weder eine Säure noch ein Derivat des Dioxynaphtochinons, wie Daccomo annimmt, sondern besitzt folgende Constitution:



Daccomo's Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$, welche aus der Filixsäure nach Abspaltung von Isobuttersäure resultirt, ist Isocrotoxylphlo-

Digitized by Google

roglucid $O[C_6H_2(OH)_3(CO.C_3H_5)]_2$, in dem 2 Moleküle des nächst entstandenen Isocrotoxylphloroglucins $C_6H_2(OH)_3$ $(COC.H_5)$ sich unter Wasseraustritt condensiren; aus diesem Körper wird das von Daccomo erwähnte Dioxynaphtochinon durch neue Bindungen hervorgehen. (**7**, 1889. 253. p. 3; **134**, 1889 p. 788; **99**, 1889. p. 1058.)

Pomaceae.

Cotoneaster nummularia. Die persische *Mannaart* Chirkhest soll nach Raby einen Zucker führen, der in seinen Eigenschaften so viel Aehnlichkeit mit Sorbit zeigt, dass man keinen Anstand nehmen kann, ihn damit zu indentificiren und den Namen Chirkhestin bei Seite zu legen. Dies ist um so mehr plausibel, als das nach französischer Aussprache geschriebene Wort „Chirkhest" sich mit der genau so besprochenen Schirkhist-Manna früherer Reisenden deckt, welche unzweifelhaft, wie Hausknecht zuerst angab und Aitchison bei Gelegenheit des russisch-afghanischen Grenzconflictes bestätigte, von Cotoneaster nummularia stammt, einem Baum oder Strauch, der unserer Vogelkirsche botanisch so überaus nahe steht, dass das Vorhandensein von Sorbit durchaus nichts Auffallendes hat. Chirkhest ist darnach jedenfalls keine Salixmanna, wie früher angenommen wurde (s. auch Salicaceen). (**111**, 1889. p. 201; **133**, 1889. p. 407; **134**, 1889. p. 447; **99**, 1889. p. 505.)

Portulaccaceae.

Lewisia rediviva Pursh. Diese nordamerikanische Nutzpflanze, deren Wurzel den Indianern als Nahrungsmittel dient, wächst in Californien, Oregon, West-Montana, Idaho, Nevada, Utah, Nord-Arizona, im südlichen Theile des Washington-Territoriums und in West-Wyoming, und wird von den Indianern als Spathum oder Chita, von den Weissen in den Felsengebirgen als Bitterwurzel bezeichnet. Die Pflanze ist ein stielloses Kraut mit linearen, glatten, fleischigen, sich ziegelartig deckenden Blättern. Aus den Blattbüscheln entspringen mehrere 1—2 Zoll lange Blüthenschäfte, die eine ansehnliche Blüthe mit 6—8 hell rosarothen, breit eiförmigen, stehen bleibenden Kelchzipfeln und 8—10 länglichen, oft 1 Zoll langen rosafarbenen Blüthenblättern tragen. Die Frucht ist eine kuglige, einfächrige Kapsel. Den nutzbaren Theil bilden die 3—4, meist die Dicke eines Gänsekiels, selten $^1/_2$ Zoll Dicke erreichenden und 3—4 Zoll langen Wurzeln, die aus einer äusserlich braunen, innen hellrothen bittern Rinde, einem weissen mehlartigen Theile und einem gelblichen Marke bestehen. H. Trimble hat bei der Analyse der Wurzel folgende Bestandtheile gefunden: 4,98 Fett, Harz und Wachs; 14,80 Gummi und Schleim; 3,58 Albuminoïde, 8,57 Stärke; 12,17 Feuchtigkeit; 2,53 Asche; 53,37 % Holzfaser etc. (**6**. 1889. p. 4; **19**, XXVII. p. 332; **134**, 1889. p. 119; **92**, 1889. p. 435.)

Digitized by Google

Ranunculaceae.

Aconitum Napellus. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert. (s. p. 2). Die Bündel bleiben bei dieser Pflanze radial. Es wurde Tetra-, Penta- und Hexarchie beobachtet. Eine 0,85 mm starke Hauptwurzel ist hexarch. Die sechs Gefässgruppen bestehen zur Zeit nur aus primären Gefässen, welche zu drei bis sieben bei einander liegen. Ihre Lumina sind 6 bis 12 μ weit. Zwischen den Gefässgruppen liegen die Siebtheile und im Centrum ein beträchtlicher Markkörper, etwa hundert Zellen umfassend, mit Stärke erfüllt. Im Verlaufe des Wachsthums entstehen secundäre Gefässe von 18 bis 30 μ Weite vor den primären Gefässgruppen. Die Innenrinde erlangt erhebliche Mächtigkeit und es entstehen neue Siebtheile zwischen den primären Gefässgruppen und der Rinde, von jenen durch stärkeführende Parenchymzellen getrennt. Die Zellen der Endodermis sind wenig verkorkt. Die primäre Rinde wird nicht abgeworfen. Die Endodermis verkorkt später vollständig, bleibt aber noch lange einzellreihig und umfasst erst in späterem Alter mehrere Reihen Korkzellen. So zeigt dieselbe Hauptwurzel, deren anatomischer Bau an ihrem dünnen, nur 0,85 mm starken Theile beschrieben wurde, an ihrer stärksten, 3 mm starken Stelle folgenden Bau: Die Epidermis ist einzellreihig und zeigt noch immer die Reste der Wurzelhaare. Die Zellen sind fast isodiametrisch, nach aussen gewölbt. Es folgen noch immer acht Reihen parenchymatischer, inhaltsfreier, unregelmässiger Zellen der Mittelrinde, darauf die Endodermis von der oben beschriebenen Form. Dann folgt das stärkeerfüllte Phloëmparenchym, in welchem zwölf, zu je zwei in radialer Richtung hintereinander liegende Siebröhrengruppen vertheilt sind, und hieraut weiter nach innen, aber nicht vor, sondern zwischen den Siebtheilen, die Gefässgruppen mit annähernd ebenso vielen secundären Gefässen als primären. Ein grosses stärkeerfülltes Mark nimmt die Mitte ein. — Nebenwurzeln sind der Hauptwurzel ganz analog gebaut. (**19**, XXVII. p. 501.)

Ueber die *geeignetste Zeit zum Einsammeln von Aconit-Knollen* hat P. W. Squire eingehende Untersuchungen angestellt, welche ihn zu folgenden Schlussfolgerungen führten: Die Knollen gelangen im Herbste zu ihrer Reife, da sie dann ihren grössten Umfang erreichen und die Gewebe mit Stärke angefüllt sind. Auch tritt bei den zu dieser Zeit gesammelten Wurzeln das Kältegefühl beim Berühren mit der Zunge auf derselben am deutlichsten auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist dem wirksamen Alkaloïd zuzuschreiben, welches in gleichem Maasse mit der aufgespeicherten Stärkemenge zu und abzunehmen scheint, denn sobald die Pflanze Stengel und Blätter entwickelt, was ja, wie bekannt, auf Kosten des in der Wurzel enthaltenen Stärkegehaltes geschieht, nahm auch die erwähnte Eigenschaft der Wurzel, auf der Zunge ein Kältegefühl zu erzeugen, in gleichem Maasse ab. Die Wurzel von A. paniculatum besitzt diese Eigenschaften über-

Digitized by Google

haupt nicht. Die geeignetste Zeit zur Einsammlung ist also der Herbst, zu welcher Jahreszeit es auch keine Schwierigkeit macht, die alten ausgesogenen Knollen von den prallen inhaltstrotzenden jungen zu entfernen. Da jedoch Knollen von A. paniculatum von denen des A. Napellus nicht anders zu unterscheiden sind, als durch den Geschmack, so müssten die etwas früher blühenden Pflanzen der letzten Art, wo sie wild neben jenen vorkommen, während der Blüthezeit gezeichnet werden. Besser wäre es aber, A. Napellus in grösseren Mengen zu cultiviren und nur diese Knollen in den Handel zu bringen. (**91**, 1889. p. 645; **134**, 1889. p. 127; **36**, 1889. p. 219.)

Die Arbeit von Squire hat in manchen Punkten Widerspruch hervorgerufen. Es sei nicht erlaubt, nach dem scharfen Geschmacke allein die Activität der Napellusknolle zu beurtheilen, da der Grad dieser Empfindung nicht allein von dem Gehalt an Aconitoxin, sondern auch von der Individualität des Prüfers abhängt und auch dasselbe Individuum nicht zu allen Zeiten gleich empfänglich ist. Es mag gerechtfertigt sein, die Frage aufzuwerfen, ob man, selbst abgesehen von der Möglichkeit eines relativ oder absolut höheren Alkaloïdgehaltes in anderen Vegetationsperioden, nicht der grösseren Ausbeute wegen im Herbst sammeln solle. Diese Frage kann aber nur auf cultivirten Sturmhut sich beziehen, denn für die Einsammlung wildwachsender Napellusarten bleibt der erste Frühling, wo andere Aconitarten noch nicht getrieben haben, die einzig richtige Einsammlungszeit, wenn man nicht die Verwechslung mit anderen Aconitarten unvermeidlich machen will. Aus Aconitpflanzungen kann man andere Species bezw. Bastarde von diesen mit Napellus entfernen; dass das schwierig ist, haben frühere Mittheilungen in diesen Berichten gelehrt, aber unmöglich ist es nicht. In der freien Natur der Alpen ist das unmöglich. Wenn man auch, wie Squire will, sich im Frühjahre die Plätze merkt, wo Napellus reichlich vorhanden ist, läuft man doch später Gefahr der Verwechslung. Die Cultur echter Napellus, wie sie Holmes schon vor längerer Zeit befürwortete, hat sicher viel für sich, die Schweizer Knollen werden aber stets weit billiger bleiben und deshalb nach wie vor Käufer finden. (**134**, 1889. p. 171.)

Von anderer Seite wird noch die Frage aufgeworfen, ob nicht nach jahrelanger Cultur der Alkaloïdgehalt, wie bei Belladonna, Hyoscyamus, Digitalis und anderen Pflanzen, abnimmt und zuletzt verloren geht. (**36**, 1889. p. 220.)

Nach E. Richards und F. A. Rogers bieten *englische und deutsche Aconitknollen* mikroskopische Verschiedenheiten, die, da englische Knollen von verschiedenen Standorten (botanische Gärten zu Kew und Chelsea, Hitchin) untersucht wurden, möglicherweise etwas Charakteristisches haben. Das Wesentliche scheint das Fehlen der Kernscheide in der englischen Tubera zu sein, die das innere von dem äusseren Gewebe trennt, doch giebt Flückiger (1867) bezüglich derselben bereits an, dass dieselbe bisweilen weniger in

Digitized by Google

die Augen fallend ist und auch sammt dem zwischen ihr und dem Aussenrindengewebe in den Knollen durch Borkenbildung verschwinden kann. In den Japanischen Aconitknollen sind die Gefässbündel weit zahlreicher und verschieden angeordnet, so dass die bekannte sternförmige Figur nicht resultirt; die Aussenzone besteht ausserdem nur aus einer Schicht, nicht wie bei Napellusknollen aus einem braunen Periderm und 12—15 Reihen mit Steinzellen untermischten Gewebes. Als den Sitz des Aconitins bezeichnen Richards und Rogers nach Versuchen mit Mayer's Reagens und Phosphormolybdänsäure die Cambiumzone und die Gefässbündel, auch die Siebröhren, die jedoch durch die Reagentien weniger stark gefärbt werden. (**91**, 1889. p. 913; **134**, 1889. p. 387.)

Adonis vernalis. Podwissotzky hat festgestellt, dass alle von ihm untersuchten Handelssorten von Adonidin nur Gemenge waren von Adonidin mit anderen Bestandtheilen der Pflanze. Von letzteren werden genannt: Adonidoquercitrin, ein orangegelber Körper, Adonidodulcit, ferner ein braunes amorphes Glykosid und Adonidinsäure. Der chemisch reine wirksame Bestandtheil von Adonis vernalis wird von Podwissotzky Picroadonidin genannt und stellt ein amorphes Glykosid dar, welches äusserst bitter schmeckt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und dem die Eigenschaften eines Herzgiftes in hohem Grade zukommen. (**91**, (3) No. 958. S. 346; **19**, 1889. p. 141.)

Anemone cylindrica und *A. multifida.* Die Blätter dieser amerikanischen Species sind bei den Indianern der Felsengebirge als Schnupfpulver gegen Nasen- und Rachenkatarrh in Gebrauch. (**91**, 1889. p. 347; **134**, 1889. p. 782.)

Delphinium saniculaefolium. Die in Afghanistan und Nordindien als Jahil bekannten und dort als Farbstoff und medicinisches Mittel benutzten gelben Blumen sind wahrscheinlich mit dem Gul-jahil (Jahil-Blüthen) der Bazare von Bombay identisch, welche Dymock in seiner Materia medica beschreibt und auf Delphinium saniculaefolium zurückführt. Eine aus dem Indian Museum stammende Droge des Museums der Pharmaceutical Society, welche den Namen Sukhai trägt, ist mit Jahil identisch und zeigt deutlich die glatten Blüthen, die vorn flaumigen Blüthenstiele und die gerippten Follikel von Delphinium Jahil. Nach Dymock enthält die Droge viel Farbstoff und wahrscheinlich Berberin. (**91**, 1889. No. 989. p. 993; **19**, 1889. p. 861; **134**, 1889. p. 447; **36**, 1889. p. 514.)

Helleborus viridis. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Das wesentlichste Charakteristikum der Wurzel dieser Pflanze ist, dass die radiale Anordnung des Mestombündels im Verlaufe des Dickenzuwachses keine Veränderung erleidet. Die Pflanze weicht hierdurch vom Dikotylentypus durchaus ab. Tetrarchie ist bei dieser Pflanze die Regel. In einer 1,2 mm starken Wurzel wird das Centrum von

Digitized by Google

einem schon ziemlich entwickelten Markkörper eingenommen. Die primären Gefässe sind 6 bis 12 μ weit. Die secundären Gefässe liegen in radial centripetaler Folge dahinter und besitzen eine Weite von 18 bis 24 μ. In peripherischer Anordnung zwischen den Gefässstrahlen liegen die Siebtheilbündel. Pericambium und Endodermis umgeben das Mestombündel. Die Endodermis ist verkorkt; ihre Zellen sind unregelmässig und tangential gestreckt. Die primäre Rinde bleibt erhalten. Sie ist bereits in diesem Stadium ausserordentlich stark entwickelt und umfasst 12 bis 14 Reihen parenchymatischer Zellen, von der einzellreihigen Epidermis umgeben. (**19**, XXVII. p. 501.)

Aus *Paeonia Moutan Sims.* hat Nagai Paeonol dargestellt; und zwar erhielt er dasselbe beim Destilliren der gepulverten Wurzelrinde mit Wasser als ölige Flüssigkeit, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Der Autor hält den Körper für einen Monomethyläther des Diacetophenons. Physiologisch soll er unwirksam sein. (Aus Tokio Medical Journal durch **36**, 1889. p. 294; **51**, 1889. p. 159; **92**, 1889. p. 121).

Rhamnaceae.

In verschiedenen *Rhamnaceen* haben Guignard und Colin Gummibehälter nachgewiesen, welche den in den Malvaceen und Tiliaceen vorhandenen entsprechen. Sie finden sich keineswegs in allen Gattungen, aber gerade in den medicinisch wichtigen, wie Rhamnus, Zizyphus, Ceanothus und Paliurus und auch hier in sehr verschiedenartiger Verbreitung. In Rhamnus Frangula und Rh. californica finden sie sich in den Blättern, Blüthen, Früchten und im Stamme, in Rhamnus cathartica ausschliesslich in den Blättern; mehrere Arten lassen sie ganz vermissen. Ausser den genannten bekannten Gattungen finden sich die Gummibehälter noch in Gouania und Hovenia, dagegen nicht in Colletia, Colubrina, Cryptandra, Alphitomia, Berchemia, Noctea, Phylica u. a. m. Man erkennt sie mikroskopisch leicht an der Wirkung von Haematoxylintinctur, welche ihren Inhalt färbt. In der Rinde sind sie, besonders in älteren Stücken, oft abgeplattet und können dann nur auf chemischem Wege erkannt werden; dagegen ist ihr Gehalt im Marke stets charakteristisch vorhanden, und hier sind sie auch oft so gross, dass man sie mit blossem Auge erkennen kann. (Bull. de la Soc. Botan. de la France 1888. p. 325; **134**. 1889. p. 51.)

Rhamnus Purshiana. Die Mittheilung, dass auf den New-Yorker Markt ein erheblicher Posten sog. *falscher Cascara sagrada* gelangte, hat J. Moss und W. Squire zur Untersuchung der in den Handel gelangenden Droge Veranlassung gegeben. Für Cascara sagrada (California) ist die glatte glänzende, wie glasirte Innenfläche sehr charakteristisch. Eine solche zeigt auch nach Moss die Oregon Cascara, welche man für unwirksam oder doch für äusserst wenig wirksam hält, weshalb man nun California Cascara angewendet wissen will. Moss hat aber durch einen

Digitized by Google

Selbstversuch constatirt, dass beide Rinden von derselben Activität seien und es ist daher kein Grund vorhanden, die Oregon Cascara auszuschliessen. Dieselbe bildet Röhren von $^1/_{16}$ bis $^1/_8$ Zoll Dicke, mit einer schönen, silberfarbenen, mit Flechten oder Moos bewachsenen Oberfläche, die sich leicht entfernen lässt, worauf man auf eine braune Schicht stösst, unter welcher die grünen chlorophyllhaltigen Zellen liegen. Die Innenfläche ist heller (hellzimmtbraun) wie bei der California, der Bruch kurz und wenig faserig. Hiervon ganz abweichend ist nun die sog. falsche Cascara, die in unregelmässigen Stücken oder Röhren von 5 Zoll Länge und $^1/_{20}$—$^1/_{16}$ Zoll Dicke sich darstellt, aussen bräunlich erscheint und nur wenig Flechten trägt und innen blasser oder an einzelnen Stellen dunkler ist. Charakteristisch ist die rauhe faserige Beschaffenheit der Innenfläche und das an verschiedenen Stellen derselben anhaftende Holz. Die Droge hat einen nicht stark bitteren, zusammenziehenden Geschmack. — Nach der von Holmes ausgeführten mikroskopischen Untersuchung ist die Rinde zweifelsohne eine Rhamnusrinde und es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass es auch Rinde von Rhamnus Purshiana ist, jedoch zur unrechten Zeit gesammelt, wo die Rinde nicht mehr leicht abschälbar ist, so dass Stücke des Holzes mitgehen. Es ist diese Ansicht um so mehr annehmenswerth, als die richtige Zeit der Einsammlung in Californien wegen Unwetters verpasst werden musste. Der Ansicht von Holmes, dass die Oregon Cascara echte Rinde von Rhamnus Purshiana ist, kann nur beigetreten werden, denn es wächst in Oregon keine andere Rhamnusspecies, von der nicht in Frage kommenden nur 2—4 Fuss hohen Rhamnus alnifolia abgesehen, während in Californien ja allerdings noch Rhamnus californica, deren Rinde mit derjenigen von Rhamnus Purshiana ebenfalls in den Handel zu gelangen scheint, vorkommt. (**91**, 1889. No. 973. p. 649; **92**, 1889. p. 454; **99**, 1889. p. 327; **134**, 1889. p. 127 u. 171; **36**, 1889. p. 219; **19**, XXVII. p. 219.)

Weitere Ausführungen von Holmes lassen keinen Zweifel, dass die Farbe der Innenfläche der Rinde gar keine Anhaltepunkte für die Abstammung giebt, sondern von der Art und Weise des Trocknens abhängt. Auch Hartford in New-York giebt die Unterscheidung im Frühsommer gesammelter Rinde und solcher aus späteren Monaten, bei denen Dampf zur Beförderung des Abschälens angewandt wurde, zu. Neu und interessant ist, dass gerade wie bei Rhamnus frangula, deren Rinde übrigens keineswegs von der amerikanischen Species übertroffen wird, auch bei Cascara sagrada die 2—3 Jahre alte Rinde bei habitueller Obstipation weit besser wirkt als die frische Rinde. Hierin liegt auch ohne Zweifel der Grund, dass einzelne Forscher, wie neuerdings Bufalini in Siena, die Cascara sagrada zwar als ein Abführmittel, aber als ungeeignet für chronische Hartleibigkeit bezeichnen. Fuge (Pharm. Journ. Transact. 1889. p. 736) empfiehlt geradezu, in der Pharmakopöe 2jährige Aufbewahrung zu gebieten.

Digitized by Google

Nach Hartford hat man im Handel „dünne“ und dicke Cascara zu unterscheiden, während die Bezeichnungen California Cascara und Oregon Cascara nichts bedeuten. Der ursprüngliche Sammlungsbezirk in Californien an der Grenze von Oregon ist ausgebeutet. Alle California Cascara kommt aus Oregon, alle Oregonrinde dagegen aus nördlichen Gebieten, insbesondere dem Territorium Washington. Coos County in Oregon liefert die meiste Rinde, die von da nach San Francisco geht. Hartford ist der Ansicht, dass die dicke Rinde ebenso gut sei, aber länger aufbewahrt werden müsse. Die Einsammlung findet von Ende April bis Juni statt, der Export der neuen Rinde von San Francisco im September. (**91**, 1889. p. 657; **134**, 1889. p. 196 u. 264; **36**, 1889. p. 311.)

Nach Mittheilungen von E. R. Squibb scheint man neuerdings in Kalifornien die Rinde von *Rhamnus californica* an Stelle deren von Rhamnus Purshiana als Cascara sagrada gesammelt zu haben. Man kommt übrigens in Amerika theilweise zu der ganz richtigen Ansicht, dass die Rinde von Rhamnus frangula L. ebenso gut, wenn nicht besser wirkt als die Cascara sagrada. Squibb hebt mit Recht hervor, dass dieselbe stets in gleicher Qualität, aber auch immer in der nöthigen Menge zu beschaffen sei. Auch sollen in New-York Präparate von Rh. frangula als geschmackfreie Cascarapräparate verkauft worden sein. (Ephemeris 1889. p. 1244; **134**, 1889. p. 671; **92**, 1889. p. 729.)

Eine *neue chemische Untersuchung der Cascara sagrada* hat A. C. Zeig vorgenommen, wonach ein besonders bitteres glykosidisches Harz die amerikanische Droge zu charakterisiren scheint. Daneben sollen noch zwei unwirksame Harze sich finden, welche keine Bitterkeit besitzen. Das bittere Princip, welches angeblich in Frangula fehlt, soll zu 0,3 beim Erwachsenen purgirend wirken. (Pharm. Era 1889. p. 297; **91**, 1889. p. 173; **101**, 1889. p. 219; **134**, 1889. p. 671.)

Causerie sur le cascara sagrada. Von Fayn. (**116**, 1889. p. 408; **99**, 1889. p. 1034.)

Ueber *Cascara sagrada.* Vortrag von O. Schreiber. (**51**, 1889. p. 405.)

Ein *mittelst Aloë gefälschtes Cascara Sagrada-Fluidextract* ist im amerikanischen Handel angetroffen worden. Der Nachweis der Aloë wurde erbracht durch den Geruch, durch Ausschüttelung des mit Wasser verdünnten Extractes mit Amylalkohol und Prüfung des Rückstandes vom abgeheberten Amylalkohole, durch Behandlung des Rückstandes mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$, wobei eine dunkelgrüne für Aloë charakteristische Fabenreaction eintrat. Auch beim Einäschern des Extractes wurde Aloëgeruch beobachtet. (Drugg. Bull. 1889. 228; **19**, 1889. 1101.)

Zur *Entbitterung der Cascara-Präparate* empfiehlt Eberhardt (Pharm. Era) die gepulverte Cascara Sagrada mit Bleiglätte (?!) zu mischen, mit Wasser anzufeuchten und nach 24stündigem

Digitized by Google

Stehen mit Spiritus zu percoliren. — (Vor der Methode darf wohl mit Recht gewarnt werden.) — (**36**, 1889. p. 345.)

Ueber die Entbitterung der Cascara Sagrada nach Grazer und nach Wright s. Jahresber. 1888. p. 104 u. 105; auch **19**, XXVII. p. 31.

Rubiaceae.

Cephaelis Ipecacuanha. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). (Das zur Untersuchung verwendete Material stammt aus dem botanischen Garten zu Berlin). Bei Ipecacuanha sind die leitenden Elemente keine Gefässe, sondern Tracheïden. Eine 0,3 mm starke Nebenwurzel ist diarch; daneben ist Triarchie häufig. Die Tracheïdenstrahlen stossen in der Mitte nicht zusammen, sondern es ist das Centrum von mehreren dünnwandigen Zellen eingenommen. Mark ist jedoch in älteren Wurzeln nicht anzutreffen und es sind genannte Zellen daher nichts anderes als noch unverdickte Tracheïden des secundären Dickenzuwachses. Die Lumina der primären Tracheïden sind 2 bis 8 μ weit. Auf dem Längsschnitt erscheinen dieselben netzig getüpfelt. Im Querschnittt tritt die Tüpfelung derselben kaum hervor. Die Anzahl der Tracheïden eines Strahles ist fünf bis sieben. Der eine Strahl ist einreihig, der andere zweireihig. Die Siebtheilbündel sind relativ gross und bestehen vorwiegend aus Siebröhren, wie der Längsschnitt zeigt, und wenig Cambiform. Das Mestombündel wird vom Pericambium und der einzellreihigen Endodermis umgeben. Die Zellen derselben sind parallelepipedisch, in der Richtung der Peripherie gestreckt. Nur die gewellten Querwände sind in diesem Stadium verkorkt. Später verkorken die Wandungen der Endodermiszellen völlig. Doch nicht bei sämmtlichen Endodermiszellen findet die Verkorkung statt, sondern jedem Tracheïdenstrahl entspricht eine (unverkorkte) Durchlassstelle, wo das Rindenparenchym direkt mit dem Pericambium communicirt. Die primäre Rinde besteht aus sieben Reihen dünnwandiger parenchymatischer Zellen und wird von der verkorkten Epidermis umgeben, deren Zellen typische Gestalt haben. Die Epidermis trägt Reste der Wurzelhaare. — Im Verlauf des secundären Dickenzuwachses entstehen weitere secundäre Tracheïden, keine Gefässe. Das Cambium bildet nach aussen stärkemehlführendes Phloëmparenchym in grosser Menge. Die Endodermis muss daher dem starken Zuwachse noch eine geraume Zeit folgen und verkorkt erst in einem späteren Stadium vollständig. Dann jedoch übernimmt sie die Function der Epidermis und wird durch die Thätigkeit des aus dem Pericambium entstehenden Phellogens um mehrere Korkzellreihen verstärkt. Die primäre Rinde wird abgeworfen. (Leider konnte älteres Material von frischen Pflanzen nicht erhalten werden.) — In einer 0,48 mm starken Nebenwurzel, welche der Droge entnommen ist, wird der Holzkörper von zahlreichen Tracheïden gebildet. Die Siebtheile sind durch secundäre,

Digitized by Google

ein- bis mehrzellreihige Markstrahlen von einander getrennt. Eine wenigzellreihige Mittelrinde und drei bis vier Reihen parallelepipedischer Korkzellen bilden die Rinde. — In der Handelswaare konnte Verf. über die primäre Anordnung der Elemente sowohl wie über das Verhalten der Endodermis nichts Genaueres feststellen, da die jüngsten Exemplare, welche er erhalten konnte (0,2 mm stark), schon zu alt für diese Untersuchungen waren. Die Endodermis wurde auf allen Schnitten vergeblich gesucht. Mit Schwefelsäure behandelt, lösen sich sämmtliche Elemente zwischen dem mehrreihigen Aussenkork und dem Holzkörper sofort auf. Ein Vorhandensein verkorkter Elemente in der Mittel- oder Innenrinde ist daher ausgeschlossen, und es ist somit wahrscheinlich, dass die primäre Rinde abgeworfen worden ist. (**19**, XXVII. p. 493.)

Ueber die *Bestimmung der Emetins in der Ipecacuanha* nach Lyons s. Jahresber. 1885. p. 151; auch **51**, 1889. p. 185.

Zur *Bestimmung des Emetingehaltes in der Ipecacuanhawurzel* empfehlen R. A. Cripps und A. Whitby, welche die bisher von Pelletier und Magendie, Attfield, Flückiger, Dragendorff, Zinoffski, Lyons, Jones, Ransom vorgeschlagenen Verfahren prüften und hierbei zu sehr verschiedenen Ergebnissen gelangten, folgende Methode: 2,5 g feingepulverte Ipecacuanhawurzel werden in einem gläsernen Percolator von 200 mm Länge und 12 mm Weite mit etwas loser Watte bedeckt und mit 10 cc Essigäther befeuchtet. Sobald die Flüssigkeit aus dem Percolator zu tropfen beginnt, stopft man die obere Oeffnung desselben zu und lässt zwei Stunden stehen; dann giesst man wiederholt Essigäther auf, so dass im Ganzen ca. 50 cc Auszug erhalten werden. Von der völligen Erschöpfung überzeugt man sich durch Prüfung mit Mayer's Reagens. Der Auszug wird in einen Scheidetrichter gebracht, viermal mit je 8 cc schwach angesäuertem Wasser ausgeschüttelt, die emetinhaltigen wässerigen Flüssigkeiten vereinigt, zunächst mit Aether ausgeschüttelt und sodann nach dem Ammoniakalischmachen dreimal mit je 6 cc Aether und zweimal mit je 6 cc Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigte Aether- und Chloroformlösung des Emetins wird noch einmal mit Wasser gewaschen, sodann im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet und gewogen. Zur Controle löst man den Rückstand in 20 cc Wasser unter Zusatz von 6 Tropfen 5 %iger Schwefelsäure und titrirt mit halb starker Mayer'scher Lösung. 1 cc entspricht 0,00945 g Emetin. — Der Gehalt der Ipecacuanha an Emetin beträgt nach Cripps und Whitby im Durchschnitte von 12 Untersuchungen 1,97 %. Der Holztheil der Ipecacuanha lieferte nur 5 % des in der ganzen Wurzel, von welcher er 15 % ausmachte, enthaltenen Alkaloïds. (**91**, 1889. p. 721; **36**, 1889. p. 313 u. 441; **134**, 1889. p. 264; **51**, 1889. p. 331.)

Ueber den *Emetingehalt verschiedener Ipecacuanha-Präparate* berichtet Geyger. Derselbe bestimmte den Emetingehalt in Tinctura Ipecacuanhae, Vinum Ipecacuanhae, Tinct. Ipecacuanhae

Digitized by Google

acida (durch Maceration aus 10 Theilen Radix Ipecac., 100 Theilen Spiritus dilutus und 0,6 Theilen Acidum sulfuricum bereitet) und in einem Infusum Ipecacuanhae (1 : 150). 1000 g Tinct. Ipecac. enthielten 1,09 g; 1000 g Vin. Ipecac. 0,82; 1000 g Tinctur. Ipecac. acid. 1,19; 15000 g Infus. Ipecac. 1,08 g Emetin. Da sämmtliche Präparate mit einer Radix Ipecacuanhae, die 1,24 % Emetin enthielt, bereitet worden waren, so ergiebt sich aus den vorstehenden Zahlen, dass die jetzt nicht mehr gebräuchliche Tinct. Ipecac. acida fast alles Emetin der verarbeiteten Wurzel enthält und ferner, dass von den beiden officinellen Präparaten die Tinctur den Wein an Emetingehalt weit übertrifft. (**134**, 1889. p. 551; **19**, XXVII. p. 898; **133**, 1889. p. 587.)

Im Anschluss hieran macht E. M. Arndt Mittheilungen über eine bisher nicht bekannte, *flüchtige Base* in der Ipecacuanha. Diese Base wird zumeist bei den Werthbestimmungen der Brechwurzel mit bestimmt und erhöht somit den Procentgehalt an Emetin. Der letztere schwankt etwa zwischen 0,6 und 1,1 % des Rindenkörpers, übersteigt aber niemals 1,12 %. Da das eigentliche Emetin in der Wurzel als leichtlöslich, die flüchtige Base als unlöslich darin enthalten ist, so ist es nicht zu verwundern, wenn in der spirituösen Tinktur weniger Alkaloïd gefunden wurde, wie in der mit Säure versetzten, da letztere die gebundene Base eliminirte und in Lösung brachte. Die zu 0,3 % in der Wurzel vorhandene flüchtige Base wird durch Erhitzen eines Gemisches von 125 g Brechwurzel, 50 g Natriumcarbonat und 10 g Ferrichlorid mit 1 l Wasser, dem zur Verhinderung des Schäumens Alkohol zugesetzt wird, am Rückflusskühler, darauffolgendes Abdestilliren und Auffangen in Salzsäure erhalten und bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Oel, welches bei stärkerer Abkühlung zu feinen, perlmutterglänzenden Krystallen erstarrt. Mit ätzenden Alkalien behandelt, zersetzt es sich unter Bildung von Trimethylamin, während es mit Barythydrat unzersetzt sich verflüchtigt. Die Lösung in Wasser ist, gleich einer Chininsulfatlösung, stark fluorescirend. Die Salze der flüchtigen Base sind gut krystallisirbar und leichtlöslich, mit Ausnahme der gerbsauren und salpetersauren Salze. (**134**, 1889. p. 585; **124**, 1889. p. 129; **133**, 1889. p. 647.)

Der Referent der Pharm. Centralhalle wirft die Frage auf, ob die neuentdeckte Base Arndt's vielleicht mit dem von H. Kunz in der Ipecacuanhawurzel nachgewiesenen Cholin identisch ist; die leichte Zersetzbarkeit unter Bildung von Trimethylamin spräche dafür. (**36**, 1889. p. 200.)

Die *Verwendung von Ipecacuanha-Präparaten mit bestimmtem Gehalt* schlagen Braithwaite und Umney vor. Dieselben verwendeten bei ihren Versuchen eine Ipecacuanha mit 1,32 % Emetingehalt und konnten aus derselben nach Ransom's Vorschrift ein Extract von 1,28 % Emetin darstellen. Sie schlagen daher vor, dass ein Extract von bestimmtem Gehalte durch einmaliges Ausziehen mit Spiritus, darauffolgenden Zusatz von Kalk zum

Digitized by Google

Rückstande und nochmaliges Ausziehen mit Spiritus bereitet in 100 Maasstheilen 1,25 Gewichtstheile Emetin enthalten soll. Der Ipecacuanha-Wein wird bereitet aus 1 Theil dieses Extractes auf 20 Theile Sherry. Die Prüfung des Ipecacuanha-Weines führt Blunt, nach dem Entgeisten, mit Mayer's Reagens aus, indem er im Filtrat die überschüssige Mayer'sche Lösung mit einer Zehntelnormalquecksilberchloridlösung zurücktitrit. (**36**, 1889. p. 740.)

Cephalanthus occidentalis. Ueber Cephalanthin siehe Glykoside (Organ. Verbdgn.).

Cinchona. Ueber die *Kreuzung verschiedener Cinchona-Arten* (C. succirubra und C. officinalis) und *deren Einfluss auf den späteren Alkaloïdgehalt der Rinde* berichtete David Hooper. (s. Jahresber. 1888. p. 113; auch **19**, XXVII. p. 41).

Ueber die *Cinchona-Anpflanzungen in Columbia* bringt der „Consular Report on the Agriculturel Condition of Colombia" interessaute Mittheilungen, welche die seltsame Thatsache bestätigen, dass seit dem 1884 erlassenen Gesetze, wodurch Prämien für den Anbau verschiedener Cinchonen, von Gummibäumen, Cacao und Eucalyptus eingeführt wurde, keine einzige neue Cinchonaplantage neu eingerichtet ist. Von den früher bestehenden ist die in der Nähe von Columbia im Süden von Tolima, welche 80000 Bäume von Cinchona lancifolia an der Stelle, wo früher die ausgerotteten wilden Bäume standen, besitzt, jetzt so weit, dass kleine Mengen Rinde der cultivirten Bäume nach Europa gesandt sind. Dieselbe soll 6 % Chinin enthalten. Eine andere Plantage in Tolima bei Chaparrel, umfasst 450000 Bäume im Alter von 1½—5 Jahren, welche verschiedenen Cinchonen angehören. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Analysen verschiedener Rinden von D. Howard zeigen den — besonders in Berücksichtigung des Alters der Bäume — hohen Werth dieser Rinden, unter denen seltsamer Weise C. Ledgeriana den niedrigsten Chiningehalt zeigen:

	Chinidin.	Cinchonin.	Cinchonidin.	Chinin.	Chininsulfat.
C. Ledgeriana, 3jährig, Seehöhe 8000 Fuss	4,33	3,24	0,66	Spur.	0,20
C. succirubra, 3jährig, 7500 Fuss	5,00	3,75	3,03	0,17	0,07
C. succirubr. 3½jährig, erneuert 7500 Fuss	7,00	5,25	1,00	0,67	0,06
Neue Species aus Ecuador . . .	5,70	4,28	0,43	—	—
C. officinalis 3½jährig, 8000 Fuss	4,66	3,40	0,21	0,06	0,05
C. officinalis erneuert unter Moos	4,30	3,22	0,23	0,07	0,07
Hybride aus Jamaica, 3½jährig .	3,12	2,34	2,46	0,62	0,02
C. Ledgeriana, 22 Monate alt, 7500 Fuss	2,71	2,03	0,55	0.13	—

In der Liste findet sich auch noch eine C. Thomsoniana (er-

Digitized by Google

neuerte Rinde eines 2jährig. Baumes mit 2,48 Chinin und 0,55 Cinchonin), über welche nähere botanische Auskunft fehlt. Als beste Seehöhe gilt überall 6500—8000 Fuss bei einer Temperatur von 25—30 °. Remijia Purdieana, die Stammpflanze der Cuprea, wird nicht cultivirt. — Ausser der Cinchonacultur finden wir auch Kautschukbäume sowie die verschiedensten Eucalyptusarten, welche in den letzten 20 Jahren gepflanzt wurden, besonders auf der Savanna von Bogota. Eucalyptus globulus findet sich am häufigsten, aber auch Eucalyptus citriodora, Eucalyptus rostrata und Eucalyptus saligna. Versuche, letztgenannte Arten in sehr heissen Länderstrichen, wie Carthagena und einigen Gegenden des Magdalenathales, zu akklimatisiren, sind bis jetzt ohne Erfolge geblieben. (**91**, 1889. No. 969. S. 374; **19**, XXVII. p. 424; **134**, 1889. p. 128.)

Die *Prüfung der Chinarinden auf Alkaloïdgehalt* führt E. Landrin unter Benutzung von Petroleum nach folgender, sehr constante Ergebnisse liefernder Methode aus: 300 g feingepulverte Chinarinde werden mit 1 l einer Mischung aus 75 g Natronlauge von 40 ° B. und Kalkmilch aus 75 g CaO innig gemischt. Auf die Mischung werden 2 l Schieferöl gegossen und das Ganze bei einer Temperatur von 100 ° 20 Minuten lang geschüttelt. Das Oel wird dann abgehoben und die Ausschüttelung in gleicher Weise nochmals wiederholt. Die 4 l Oel werden dann dreimal nacheinander mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen. Aus den vereinigten sauren Lösungen wird bei Siedetemperatur durch Neutralisation mit Ammoniak das Harz ausgefällt. Beim Erkalten scheiden sich dann etwa $^9/_{10}$ der Alkaloïde als Sulfate ab, dieselben werden abfiltrirt; aus den Mutterlaugen werden die Alkaloïde mit Natronlauge völlig ausgefällt, abfiltrirt und ebenfalls in Sulfate verwandelt. Sämmtliche Alkaloïdsulfate werden vereinigt, getrocknet und gewogen. 1 kg China succirubra ergab 75,92 g Gesammtalkaloïde, 51,83 g krystallisirbare Salze, 21,27 Chininsulfat. — Proben derselben Chinarinde wurden mit verschiedenen Extractionsflüssigkeiten: siedendem Wasser, 90 %igem Alkohol, salzsäurehaltigem Wasser (Methode de Vrij) erschöpft, die Auszüge verdunstet, getrocknet und analysirt, wobei sich folgende Resultate ergaben. Der Feuchtigkeitsgehalt der Rinden war 10 %. Für 1 kg Chinarinde:

Behandlung mit	Wassergehalt	Lösl. Substanz	Unlösl. Rückstand
1. siedendem Wasser . .	100 g	340 g	560 g
2. 90 %igem Alkohol .	100 „	325 „	575 „
3. HCl-haltigem Wasser	100 „	260 „	640 „

Bei Behandlung mit siedendem Wasser enthielt:

	Alkaloïde	Krystallisirb. Salze	Chininsulfat
der lösliche Theil	64,42 g	43,49 g	15,85 g
der unlösl. Rückstand . .	11,50 „	8,34 „	5,42 „

Digitized by Google

Bei Behandlung mit 90 %igem Alkohol:

	Alkaloïde	Krystallisirb. Salze	Chininsulfat
der lösliche Theil	65,97 g	45,71 g	18,27 g
der unlösl. Rückstand .	9,95 „	6,12 „	3,00 „

Bei Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser:

	Alkaloïde	Krystallisirb. Salze	Chininsulfat
der lösliche Theil	58,68 g	39,61 g	13,88 g
der unlösl. Rückstand .	17,24 „	12,22 „	7,39 „

Letztere Methode lieferte somit die ungünstigsten Resultate, jedoch ist bei derselben zur Extraction eine geringere Flüssigkeitsmenge erforderlich, als bei den beiden anderen Methoden. (**75**, 1889. T. 19. S. 523; **19**, XXVII. p. 670; **36**, 1889. 725.)

Aus den Berichten von van Romunde über die niederländisch-ostindischen Cinchona-Pflanzungen ist Folgendes zu entnehmen: Die im ersten Quartal 1889 geerntete Rindenmenge ist eine ausserordentlich hohe, mehr als die doppelte in der gleichen Zeit des Jahres 1888, nämlich 87500 kg. Das Jahr 1888 lieferte im Ganzen 370899,5 kg Rinde. Ueberhaupt sind die Aussichten günstig, obschon allerdings die Baumschulen zu Nagrak, am Malabargebirge und zu Tirkasari wieder vom Raupenfrass zu leiden hatten. Besonders hervorgehoben wird, dass infolge günstiger Witterungsverhältnisse die Ausrottung verschiedener Unkräuter, welche sehr schadeten, gelungen ist; nur die wenig schädliche, nur meterhohe Komposite Wollastonia Zollingeriana vegetirt lustig weiter. (**88a**, 1889. p. 56, 152 u. 259; **134**, 1889. p. 389, 449 u. 672; **19**, XXVII. p. 424, 671 u. 1000.)

In einem englischen Blaubuche über die materiellen Fortschritte, welche Indien im Jahre 1887/88 gemacht hat, finden sich auch officielle statistische Daten über die *ostindischen Cinchona-Pflanzungen.* Hiernach beträgt das Areal der Regierungspflanzungen im Bezirke von Darjeeling in Bengalen 2208 Morgen und die Gesammtzahl der Cinchonabäume 4851000, wovon über die Hälfte auf Calisaya kommen, von welcher während des Jahres 424000 ausgepflanzt wurden. Succirubra wurden 375000 Bäume wegen der Rinde aufgerodet; dieselben lieferten 290000 Pfd. trockne Rinde, welche in dem Etablissement verarbeitet 331 Pfd. Chininsulfat und 6916 Pfd. des in Indien viel benutzten Alkaloïdgemenges Cinchona febrifuga liefert. In dem Nilghirydistrikt in Madras sind 908 Morgen mit 1740000 Cinchonen bepflanzt, weniger als im Vorjahre, da eine Pflanzung aufgegeben wurde; die Ernte betrug 93000 Pfd. trockne Rinde. Privatpflanzungen giebt es in Bengalen 1355, in Madras 6444 und in Coorg und Mysore etwa 2000 Morgen. Die Ausfuhr von Chinarinde betrug in Indien 1886 1286900, 1887 1449313 und 1888 3074098 Pfund. (**134**, 1889. p. 598.)

Ueber die *Cinchona-Anpflanzungen in Madras* giebt D. Hooper einige Mittheilungen. Alle als werthlos erkannten Species, wie Pahudiana, nitida und micrantha sind jetzt ausgeschlossen, Ledgeriana und deren Bastarde, von denen ja auch Warburg neuer-

Digitized by Google

dings bezeugt, dass sie den parasitischen Pilzen, welche den sog. Krebs der Chinabäume bilden, weniger gut als Succirubra Widerstand leisten, kommen dort nicht fort. Die Pflanzungen von Naduwatam enthalten Bastarde von Succirubra, deren Rinden 5% Chininsulfat liefern, und die 3 Morgen grosse Plantage von Dodabetta ist der Cinchona officinalis gewidmet. (**91**, 1888. p. 504; **134**, 1889. p. 52.)

Ueber den eben erwähnten, in den Cinchona-Anpflanzungen von Java vorkommenden *Cinchona-Krebs* machte O. Warburg noch folgende Mittheilungen: Es giebt zwei Arten der Krankheit, eine befällt die Wurzel, die andere den Stamm. Die erstere wird unter der Rinde, unmittelbar unter der Erde in Form eines weissen Pilz-Myceliums gefunden, von wo sich dasselbe über Stamm und Wurzel ausdehnt und ein Aufspringen der Rinde verursacht. Der Pilz ähnelt sehr dem Agaricus melleus. Die Krankheit des Stammes nimmt ihren Ursprung in diesem oder in den Zweigen. Die befallenen Stämme waren zugleich von Peziza Willkonnaii besetzt, doch konnte nicht nachgewiesen werden, dass dieser Pilz eine Krankheit der Pflanze bedinge. Es wird das Ausschneiden der betreffenden Stellen empfohlen. (**36**, 1889. p. 490.)

Es ist hier noch eine vom Pharm. Journ. Tr. nach den Kew Bulletins mitgetheilte Thatsache zu erwähnen, welche die Erfahrung bestätigt, dass keineswegs der *Alkaloïdgehalt den Preis der Chinarinden bestimmt.* So wird z. B. alte silbergraue China Loxa 12 Mal höher als die weit alkaloïdreichere Jamaicarinde bezahlt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die erstere zur Bereitung von Chinawein besonders gern benutzt wird, weil es demselben ein eigenthümliches angenehmes Aroma giebt. Der Verbrauch von Chinawein ist aber namentlich in Frankreich ein recht grosser und wohl im Stande, den Preis zu beeinflussen. Es wird die Frage aufgeworfen, ob ein eigenthümlicher Stoff in der Rinde selbst — in der That haben einzelne Cinchonarinden, z. B. von Cinchona micrantha, ihr eigenes Aroma — oder ob die Flechten der Loxa China die Ursache dieses Vorzuges sind. (**134**, 1889. p. 736.)

Unter der Bezeichnung „*Quina morada*“ ist in einigen Distrikten von Bolivia und Nordargentinien eine Rinde bekannt, die in therapeutischer Hinsicht der echten Chinarinde nahesteht. Der obige Name scheint jedoch für verschiedene Rinden gebräuchlich zu sein, denn Arati und Canzoneri haben eine falsche Chinarinde unter dem Namen „Quina morada“ erhalten und festgestellt, dass dieselbe als Produkt von *Pogonopus febrifugus* Benth. und Hook, einer Rubiacee, zu betrachten sei. Die Rinde bildet Stücke von 2—6 cm Länge, 2—3 cm Breite und 1—4 mm Dicke. Dieselben sind aussen runzlig, innen schuppig, aussen weisslich gelblich bis rosaroth, bei längerem Lagern an der Luft dunkelrothviolett, innen schmutzigweiss, sie sind geruchlos und von krautigem und bitterem Geschmacke und gaben eine ausgesprochen blau fluores-

Digitized by Google

cirende wässerige Abkochung und mit Alkohol gekocht eine gelbbläulich fluorescirende Tinctur. Arati und Canzoneri haben aus der Rinde ein Alkaloïd isolirt, welches Moradeïn genannt wurde, ferner eine Gerbsäure und eine fluorescirende Substanz, welche als Moradin bezeichnet wurde. — Das Alkaloïd „Moradeïn" wurde in farblosen, opaken Prismen erhalten, die wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 199,5 ° C. Die zur Verfügung stehende nur geringe Menge des Alkaloïdes gab keine Möglichkeit zur Ausführung einer Elementaranalyse. – Genauer studirt wurde aber die fluorescirende Substanz, das „Moradin", das in vielen Punkten dem von Eykman in Scopolia japonica entdeckten Scopoletin gleicht, hinsichtlich der Formel, die aus zahlreichen Analysen zu $C_{16}H_{14}O_6$ festgestellt wurde, sich aber von letzterem unterscheidet. Moradin schmilzt bei 201,5 ° C., ohne sich zu verflüchtigen, und hat saure Eigenschaften; der Herstellung von Salzen lagen viele Schwierigkeiten im Wege infolge der Unbeständigkeit der Verbindung. Das Moradeïn reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung, ist aber kein Glykosid. Auch Silbernitrat und basisches Bleinitrat wird davon reducirt. Es löst sich am leichtesten in Alkohol (1 : 106) und Essigsäure (1 : 146), weniger leicht in Chloroform, Benzin und Aether, am wenigsten in Wasser (1 : 1640). Die wahrscheinliche Formel ist $C_{16}H_{14}O_6$. Arati und Canzoneri haben daraus ein Triacetylmoradin dargestellt, das nicht sauer reagirt und keine fluorescirenden Lösungen giebt. Salpetersäure oxydirt es in Chinon und Oxalsäure, bei langsamer Oxydation entstehen eine Bi- oder Trioxybenzoësäure, Oxyhydrochinon und Benzochinon. Das Alkaloïd bedarf noch der näheren Untersuchung. (**87**, 1889. No. 2; **57**, XVIII. p. 409; **134**, 1889. p. 172; **36**, 1889. p. 312 u. 374; **19**, XXVII. p. 521; **92**, 1889. p. 418; **99**, 1889. p. 381.)

Rosaceae.

Tormentilla erecta. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,2 mm starke Nebenwurzel ist diarch. Ebenso häufig kommen triarche Bündel vor. Die primären Gefässe haben eine Weite von 5 bis 9 μ; die Lumina der secundären messen 12 bis 24 μ. Sämmtliche Gefässe sind bereits von Tracheïdensäumen umgeben. Im Centrum liegen einige Markzellen. Pericambium und Endodermis sind einzellschichtig, die Zellen der letzteren parallelepipedisch, tangential gestreckt und verkorkt. Die primäre Rinde umfasst nur wenige Zellreihen, die Epidermis ist von typischer Form. Im Verlaufe des Wachsthums entsteht im Centrum ein allerdings nicht bedeutender Markkörper. Im Phloëmparenchym entstehen Oelzellen. Die Anzahl der Rindenzellen vermehrt sich nur schwach. (**19**, XXVII. p. 496.)

Digitized by Google

Rutaceae.

Pilocarpus pennatifolius Lemaire. Histologisch-pharmakognostische Untersuchung der vegetabilischen Theile der Pernambuco-Jaborandi (Pilocarpus pennatifolius Lemaire) von A. Semenow. Nach einer historischen Uebersicht und nach Aufzählung der einschlägigen Literatur folgen eigene Untersuchungen des Verfassers in folgender Anordnung. Folia Pernambuco-Jaborandi. Schnitte durch die Blattspreite; Durchschnitte des Blattnervs in verschiedenen Entwicklungsstadien; Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchung der Blätter. — Cortex Pernambuco-Jaborandi. Querschnitte; Längsschnitte. — Lignum Pernambuco-Jaborandi. Querschnitte; Längsschnitte. Zusammenstellung der Ergebnisse der Untersuchungen von Rinde und Holz. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Original-Abhandlung verwiesen werden. (**133**, 1889. No. 37—47.)

Toddalia aculeata liefert die früher schon in Europa als Antidiarrhoicum gebräuchliche Rad. Toddaliae. Ausführliche Beschreibung der Pflanze findet sich **36**, 1889. 373 und **51**, 1889. 186.

Saliaceae.

Populus tremuloïdes. Das *Harz der Blüthenknospen* hat Robert Glenk näher untersucht. Durch Concentration der alkoholischen Tinctur erhalten, bildet es eine gelbbräunliche, stark nach Hopfen riechende, bei 51° schmelzende Masse, die sich gut in Eisessig, Essigäther und Amylalkohol, dagegen nur unbedeutend in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentin und Benzol löst. Es reagirt sauer, färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün, mit unterchlorigsaurem Natrium schwarz, löst sich mit rother Farbe vollständig in 5 %iger Kalilauge, dagegen in Ammoniak selbst in der Wärme nicht völlig auf. Beim Oxydiren einer Lösung des Harzes in 2 %iger Kalilauge trat ein schönes Farbenspiel auf, indem die anfänglich dunkelgrüne Lösung in Violett, nach 5 Minuten in Karminroth überging unter Verbreitung eines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruches, welcher wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Zimmtsäure zurückzuführen ist. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Harz in eine dunkelgrüne, Schwefelsäure in dunkelrothe Flüssigkeit; HCl und Br sind ohne Effect. (**6**, 1889. p. 240; **19**, XXVII. p. 617; **134**, 1889. p. 388.)

Ueber eine von einer Weidenart abstammende persische Mannaart, von Raby als Bidenguebin, bezeichnet s. **111**, 1889 .201; **134**, 1889. 447; **133**, 1889. 407 auch dies. Ber. p. 112.

Santalaceae.

Santalum. Ueber *Homopterocarpin* und *Pterocarpin*, zwei Körper, die von P. Cazeneuve und L. Hugouneng in reinem Zustande aus dem rothen Santelholze dargestellt wurden, haben

Digitized by Google

die Verfasser weitere Versuche angestellt und deren Verhalten gegen verschiedene Reagentien geprüft. Während beide Körper durch Säuren leicht angegriffen werden, ist andererseits deren Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien bemerkenswerth. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Homopterocarpin wurde letzteres in Trinitroorcin und Oxalsäure verwandelt. Durch Einwirkung von Brom wurden verschiedene Bromderivate dargestellt und deren Zusammensetzung ermittelt. Die Verfasser sind der Ansicht, dass in dem Homopterocarpin ein Phenoläther des Orcins vorliegt und dass die früher (siehe Jahresber. 1887. p. 159) auf Grund der Elementaranalyse zu $C_{12}H_{12}O_3$ angegebene Formel zu verdoppeln ist, so dass also dem Homopterocarpin die Formel $C_{24}H_{24}O_6$ zukommt. Mit dem Pterocarpin wurden dieselben Versuche angestellt und ist dessen Formel zu $C_{20}H_{16}O_6$, dem Doppelten der früher aufgestellten Formel, festgestellt worden; dasselbe stellt offenbar ein niedrigeres Homologes des Homopterocarpins dar. (**75**, 1889. p. 53; **19**, 1889. p. 478; **134**, 1889. p. 189.)

Sapindaceae.

Paullinia sorbilis. Die *Bereitung der Guarana* hat H. Rusby auf Grund eigener Anschauung beschrieben. Die Mutterpflanze wird sehr viel cultivirt und hat durch den Anbau ein ganz anderes Aussehen bekommen; sie trägt endständige Büschel kleiner weisser Blüthen und reift ihre Früchte im December, wo sie bersten und die haselnussgrossen Samen frei werden. (**134**, 1889. S. 448; **133**, 1889. p. 473.)

Schleichera trifuga (Cussambium spinosum). Die Samen dieses auf dem Himalaya, in Birma, auf Ceylon und Java wachsenden Baumes sind von einer rothbraunen, zerbrechlichen Hülle umgeben, 1 cm lang, 0,5 g schwer, oval, hier und da etwas eingedrückt und enthalten zwei schwer von einander trennbare Kotyledonen. Das aus demselben mit Petroläther extrahirte Fett, das sog. Makassaröl, ist nach Mittheilungen von L. van Itallie bei gewöhnlicher Temperatur butterweich, hellgelb, von einem an Bittermandelöl erinnernden Geruche, in Aether, Petroläther und Chloroform sehr leicht, in Weingeist schwer löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 22 °. Mit rauchender Salpetersäure giebt es rothbraune, mit concentrirter Schwefelsäure dunkelrothbraune Färbung. Die Jodzahl ist 53, die Köttstorfer'sche Zahl 213,4, das spec. Gew. 0,924. Es enthält 91 % in Wasser unlösliche Fettsäuren von 0,92 spec. Gew. und 54—55 ° Schmelzpunkt, davon 50 % Oelsäure und liefert 6,3 % Glycerin. Ausser Oleïnsäure sind Laurinsäure, Arachinsäure, Butter- und Essigsäure und Spuren Cyanwasserstoff in demselben vorhanden. (**88a**, 1889. pp. 147 u. 183; **134**, 1889. pp. 382, 448 u. 512; **19**, 1889. p. 757; **133**, 1889. p. 388; **14**, 1889. p. 506.)

Ungnadia speciosa Endl., ein über Texas, Mexiko und einen Theil des westlichen Nordamerika verbreiteter Strauch, liefert

Digitized by Google

nach Schaedler das *Ungnadia-Oel,* welches aus den Samen durch Auspressen oder durch Extraction mit Petroläther gewonnen wird. Die Samen sind fast rund, mit breiter Caruncula. Die Samenschale ist dunkelkastanienbraun, zerbrechlich, sehr glatt und glänzend, die Samenhaut dünn. Die Samen sind eiweisslos, die Cotyledonen dick und fleischig, wenig gefaltet, mit verwachsenen Rändern. Die Samen schmecken angenehm süss, wirken jedoch brechenerregend; sie enthalten 46 bis 50 % fettes Oel. Dasselbe hat einen angenehmen mandelölartigen Geschmack und ist frei von der unangenehmen Nebenwirkung der Samen. Es ist hellgelb, dünnflüssig, von 0,912 spec. Gew. bei 15 ° und 0,854 bei 100 ° C. und erstarrt bei —12 ° zu einer weissen Masse. Das Oel besteht hauptsächlich aus Oelsäureglycerid, neben geringen Mengen der Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure, nämlich aus 22 % Palmitin und Stearin, 78 % Oleïn. Das Oel hält sich sehr lange an der Luft, ohne ranzig zu werden. Die Köttstorffer'sche Verseifungszahl ist = 191—192, die Hübl'sche Jodzahl des Oeles = 81,5—82, der Fettsäuren 86—87, der Gehalt an unlöslichen Fettsäuren beträgt 95,12 (Hehner'sche Zahl); die Fettsäuren schmelzen bei 19 ° C. und erstarren bei 10 ° C. Bei der Elaïdinprobe erstarrt das Oel in $3^1/_2$—4 Stunden. (**134**, 1889. p. 340; **36**, 1889. p. 470; **99**, 1889. p. 489; **133**, 1889. p. 460.)

Sapotaceae.

Bassia latifolia. Den *Milchsaft* dieses im tropischen Asien und British Indien sehr verbreiteten und wegen der zuckerhaltigen Blumen, wegen der die sog. Ilipébutter liefernden Samen und wegen der angenehmen Früchte geschätzten Baumes haben E. Heckel und F. Schlagdenhauffen untersucht. Der Milchsaft, welcher übrigens nur in geringen Mengen durch Einschnitte gewonnen werden kann, ist weiss und klebrig anzufühlen und riecht nach einmonatlicher Aufbewahrung schwach nach Butter und stark sauer, besitzt ein spec. Gew. von 1,018 und zeigt unter dem Mikroskope ausser grossen Mengen äusserst kleiner Kügelchen, sehr grosse Stärkekörnchen mit deutlichem Hilus (zum ersten Male in einem Sapotaceenmilchsaft nachgewiesen). Beim Abdunsten auf dem Wasserbade bräunt sich der Milchsaft und geht in eine pechartige, fadenziehende Masse über; er enthält 87,4 Wasser, 0,5 Ameisensäure und (Spuren) Essigsäure, 1,666 in Wasser unlösliche organische Masse, 0,172 in Wasser löslichen Gerbstoff und Gummi, 2,043 in Alkohol lösliches Harz, 2,824 in Aceton lösliches Harz, 1,803 Guttapercha und 3,592 % Asche. Das Gutta bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur compakte weissröthliche Masse, unterscheidet sich aber von der Dichopsisgutta dadurch, dass es schon beim Kneten in der Hand weich wird. Schwefelsäure färbt die Substanz aus Bassia anfangs gelb, später braun; die Färbung wird durch Chloroform nicht modificirt und bei Zusatz von Eisenchlorid zu der Mischung bildet sich beim Stehenlassen oben eine rosagefärbte Schicht, welche später

Digitized by Google

blau wird. Diese Reaction hängt nicht von einem Cholesteringehalte ab. Diese und andere Reactionen, sowie die elementare Zusammensetzung lassen das Gutta der ostindischen Bassia als verschieden von dem früher von Heckel und Schlagdenhauffen untersuchten Sudangutta von Bassia Parkii, sowie von dem Gutta aus Abessinien und von den Sundainseln (von Mimusops- und Payenaarten) erscheinen. (**75**, 1889. T. 19. p. 227; **92**, 1889. p. 211; **19**, 1889. p. 430; **134**, 1889. p. 263.)

Sideroxylon dulcificum. Die Frucht von Sideroxylon dulcificum, die sog. Wunderbeere Westafrikas, soll nach Mittheilungen von Morris dem Gaumen beim Einnehmen saurer Substanzen, wie Citronensaft, Weinsäure, Essig etc., die Eigenschaft verleihen, diese sauren Stoffe als süssschmeckend erscheinen zu lassen. *Thaumatococcus Danielli* besitzt gleiche Eigenschaften. Das versüssende Princip soll nun merkwürdigerweise nur in den unreifen Früchten enthalten sein und verschwinden, sobald Reife eintritt. Auch Aufbewahrung in Weingeist und Essigsäure konnte keine Conservirung des Süss-Stoffes bewirken, wie Daniell festgestellt hat. (**91**, 1889. No. 996. p. 65; **134**, 1889. p. 511; **19**, XXVII. p. 1049; **36**, 1889. p. 649.)

Saxifragaceae.

Hydrangea arborescens. Ueber Hydrangin siehe Glykoside (Organ. Verbdgn.).

Scitamineae.

Maranta. Mehrere im Handel vorkommende Sorten *Arrowroot-Stärke sowie deren Herstellung* beschreibt Hanausek. Als Stammpflanze des Arrow-root sind bekannt Maranta arundinacea, M. nobilis, M. Indica und Canna edulis. Das Ergebniss von Hanausek's und Bäck's Untersuchungen ist kurz folgendes: Die Stärkekörner von Maranta arundinacea sind im Typus rhombisch, rhomboïdisch oder keulenförmig. Daneben sind auch birnenförmige, dreieckige und eiförmige Körner mit nicht besonders auffälligen Ausbuchtungen häufig. Excentrische Schichtung und einfache Querspalte sind weiterhin charakteristisch. Länge 50 bis 55 μ. Diese Stärke allein bezeichnet Hanausek als echtes westindisches Arrow-root. — Die Stärkekörner von Maranta Indica sind ebenfalls stets einfach, scharf geschichtet, aber ziemlich unregelmässig construirt, keulig mit seitlichen Ausbuchtungen, rhombisch oder schildförmig, zuweilen hammerartig. Der Kern liegt am schmäleren Ende, Kernspalten fehlen. Länge 43 bis 68 μ. — Drittens beschreibt Verf. ein Arrow-root, angeblich ebenfalls von Maranta Indica, wahrscheinlich aber von einer Culturvarietät von M. arundinacea abstammend. Die Körner sind breit-eirundlich, rundlich-rhombisch, rundlich-keulig, selbst muschelförmig; eine Kernspalte ist meist vorhanden. Länge 37 bis 47 μ, Maximum 62 μ. Eine neue Arrow-root-Sorte ist der Society aus Gondal in Indien eingesandt worden; die Körner sind oval, stumpfdreikantig

Digitized by Google

oder rundlich, nach einer Seite oft etwas verjüngt und mit einem kurzen, drei- bis vierstrahligen spaltenförmigen Kern. Die Schichtung ist sehr fein und zart; das Bild der Körner ist dem der Marantastärkekörner nicht unähnlich. (**36**, 1889. p. 60 u. 312; **92**, 1889. p. 177.)

Scrofulariaceae.

Digitalis. Von den *Digitalis-Arten des Orients* giebt Abdurrhaman Nadji eine Zusammenstellung. Bekanntlich kommen D. purpurea und D. lutea im Orient nicht vor; zu den dort vorhandenen 10 Arten, unter welchen D. ferruginea bei Konstantinopel oder richtiger an dem Gestade des Bosporus am häufigsten vorkommt, ist neuerdings eine elfte neue gekommen, welche Nadji in dem bisher ganz unerforschten Terrain von Tschairlin Dag gefunden hat und welcher Heldreich den Namen Digitalis Nadji beigelegt hat. D. Nadji ist 1 m hoch und hat gelbe Blumen mit brauner Lippe. Nach der Form der breit herzförmigen Blätter und nach dem Habitus stellt sie sich D. viridiflora am nächsten, doch sind die oberen Blätter nicht stengelumfassend, und ausserdem weicht die Blume ab, deren unterer Lappen bei D. viridiflora nur sehr klein, bei D. Nadji lang ist. Die Form der Blüthe erinnert an D. lutea. Ob sich die sehr reichlich vorhandene Pflanze zur Digitalinfabrikation eignen wird, bedarf der Untersuchung. Nachdem Paschkis die Gleichartigkeit der Principien in D. purpurea und ferruginea nachgewiesen, steht es zu vermuthen, dass auch andere Fingerhutarten das Nämliche leisten oder doch ähnliche Wirkung haben. (Rév. med. pharm. 1889. p. 124; **134**, 1889. p. 663.)

Simarubeaceae.

Picrasma quassioïdes Benn. Die in Ostindien als Fiebermittel geschätzte Rinde haben Dymock und Warden näher untersucht. Die Pflanze selbst ist ein am Himalaya und in China einheimischer kleiner Baum oder grosser Strauch mit unpaar gefiederten Blättern, in Bezug auf den Habitus und das Laub an Ailanthus erinnernd. Sie trägt achselständige gestielte Trugdolden mit kleinen diöcischen oder polygamen Blüthen, die einen 4- oder 5theiligen Kelch haben, und einer erbsengrossen, rothen, essbaren Drupa. Royle wies zuerst auf die intensive, an Quassia erinnernde Bitterkeit hin. In Pentschab benutzt man die Blätter gegen Krätze und das Holz zum Tödten von Insecten. In der Indischen Pharmakopöe findet sich Holz und Rinde (als diejenige von Brucea [Nima] quassioides) als Surrogat der Quassia. In Pentschab ist der Baum unter dem Namen Kashshing bekannt, dagegen wird der in der Indischen Pharmakopöe gebrauchte Name Bharangi in Bengalen nur auf Wurzel und Rinde von Clerodendron serratum bezogen. Das Holz besteht aus Stücken der grösseren Zweige von 3–6 Zoll Durchmesser; die dunkelbraune Rinde ist aussen etwas genetzt und mit Quernarben versehen;

Digitized by Google

reibt man die äussere Korkschicht fort, so wird eine olivenfarbige Oberfläche frei. Die Rinde eines Stammes von 3 Zoll Durchmesser war 1/8 Zoll dick und sehr compakt. Holz und Rinde sind hellgelb, in ersterem erscheinen auf dem Querschnitte zahlreiche feine, dichte Markstrahlen, welche deutliche unregelmässige Ringe durchschneiden. Im Centrum des Stammes ist ein Markcylinder vorhanden. Mikroskopisch erkennt man am Durchschnitt zu aussen eine Schicht braunen Korks, dann 2—3 Reihen leerer, durchsichtiger Zellen, hierauf 10 Reihen chlorophyllhaltiger Zellen; danach folgt das Bastgewebe, das durch etwa 6 Reihen gelber Steinzellen in Schichten getheilt wird, dann die Cambiumzone. Die Markstrahlen bestehen aus etwa 15 vertikalen Zellschichten, von denen die einzelnen 1—5 Reihen von Zellen enthalten. Das Rindengewebe enthält harzige Ablagerungen und Krystalle von oxalsaurem Kalk, welche so reichlich sind, dass sie mit blossem Auge sichtbare opake Stellen bilden. Das Holz enthält ein krystallisirbares Princip, wahrscheinlich Quassiin, ein fluorescirendes, bitteres, harzartiges Princip und einen nicht krystallisirenden, bitteren harzigen Körper, der vielleicht mit dem amorphen Quassiin von Adrian und Morceau identisch ist. Das Holz ist entschieden weniger bitter als gewöhnliches Quassienholz und liefert weit weniger Asche als letzteres (1,7 % gegen 7,8 %). Wässerige oder alkoholische flüssige Extracte sind deutlich fluorescirend. Der Gehalt an dem krystallisirbaren Bitterstoffe ist nicht mehr als 0,02—0,03 %. Das Holz enthält ausserdem bestimmt Alkaloïde, die nach einer physiologischen Untersuchung nicht die Wirkung der Jaborandialkaloïde (was bei der botanischen Verwandtschaft vermuthet werden konnte) besitzen. (**91**, No. 995. p. 41; **134**, 1889. p. 511; **36**, 1889. p. 648; **19**, XXVII. p. 859.)

Solanaceae.

Atropa Belladonna. Ueber die *Bestimmung des Alkaloïdgehalts* der Blätter nach Coblentz s. Jahresber. 1885. p. 160; auch **51**, 1889. p. 185.

Capsicum annuum. Ueber den *Sitz der scharfschmeckenden Substanz im spanischen Pfeffer* berichtet Arthur Meyer. Derselbe findet, dass das scharfe Princip, das Capsaïcin, nur in den hellgelbrothen, dünnen Placenten, welche die innere Fruchtwand des Capsicums bekleiden, enthalten ist. Behufs Darstellung wurden die Placenten in einem auf dem Dampfbade stehenden, mit Rückflusskühler versehenen Kolben so lange wiederholt mit 95 %igem Alkohol ausgezogen, bis der letzte Auszug nicht mehr scharf schmeckte. Von der Tinctur wurde der Alkohol abdestillirt und das rückständige Extract am Rückflusskühler so lange und so oft mit frischen Portionen Aether ausgekocht, bis es seinen scharfen Geschmack verloren hatte. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben 20 g eines dünnen Extractes zurück, welches mit 40 g Mandelöl versetzt wurde, um den rothen Farbstoff zurückzuhalten, und dann so oft mit kaltem, 70 %igem Alkohol ausgeschüttelt

Digitized by Google

wurde, bis alles Capsaïcin in den letzteren übergegangen war. Der braune Verdampfungsrückstand des filtrirten alkoholischen Auszuges wurde in 100 g kohlensäurefreier Kalilauge vom spec. Gew. 1,144 gelöst, die Lösung filtrirt und in das Filtrat mehrere Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Nach 6 Tagen schieden sich Krystalle von Capsaïcin aus, die auf einem Filter gesammelt und mit Wasser und kaltem Benzin gewaschen wurden. Nach dieser mit der Methode von Thresh im Wesentlichen übereinstimmenden Darstellungsweise des Capsaïcins erhielt Meyer 0,9 % aus den Placenten, was auf die Frucht berechnet 0,02 % betragen würde. (**134**, 1889. p. 130; **36**, 1889. p. 388; **99**, 1889. p. 264; **101**, 1889. p. 196; **133**, 1889. p. 521.)

Die *Cultur von Capsicum in der Türkei* hat einen sehr bedeutenden Umfang angenommen. (**134**, 1889. p. 449.)

Beobachtungen über die Samenhaut der Capsicum-Arten theilt T. F. Hanausek mit. (**124**, 1889. p. 42.)

Fabiana imbricata. Die unter dem Namen *Pichi* bekannte chilenische Droge, und zwar die Zweige, hat Deitz untersucht und Spuren von flüchtigem Oele; ein bei 40° schmelzendes Fett; ein bei 45° schmelzendes Wachs; einen in Chloroform löslichen, bei 65° schmelzenden kautschukähnlichen Körper; ein fluorescirendes Glykosid, dessen Fluorescenz in alkalischen Lösungen weit stärker hervortritt und das aus Aether in sternförmig gruppirten Krystallen erhalten wird; einen in Aether und Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen krystallinischen Körper; Schleim und Albuminoïde gefunden, dagegen weder Stärkemehl, Tannin oder ein Alkaloïd und nur wenig Zucker. (6, 1889. p. 405; **134**, 1889. p. 597; **19**, 1889. p. 1050; **133**, 1889. p. 697.)

Der krystallinische, nicht glykosidische Körper ist nach Trimble und Schroeter ein Harz von der Formel $(C_{18}H_{31}O_2)x$ und anscheinend ein Zersetzungsproduct des von Deitz gefundenen fluorescirenden Glykosides. (**6**, 1889. p. 407; **19**, 1889. p. 1051; **133**, 1889. p. 618.)

Nicht ganz identisch mit den von Deitz erhaltenen Resultaten sind die Ergebnisse einer Untersuchung derselben Pflanze von Rockwell. Danach enthält Fabiana zwei Harzarten und sehr geringe Antheile eines Alkaloïds und Glykosids. Aether zieht etwa ⅓ der Droge aus und liefert ein Weichharz, das bei 100° C. etwa 23 % an Gewicht einbüsst; das hinterbleibende Harz giebt an Wasser 15 % ab, offenbar das Deitz'sche Glykosid, da die grünliche, bitter schmeckende Lösung, alkalisch gemacht, stark fluorescirt. (**101**, 1889. p. 183; **134**, 1889. p. 597.)

Mandragora autumnalis und *M. vernalis.* Ueber Mandragorin siehe Alkaloïde (Organ. Verbdgn.)

Physalis peruviana. Nach J. Jeannel hat die Cultur dieser krautartigen, der Ph. Alkekengi nahestehenden Pflanze in der Provence guten Erfolg und werden die säuerlich süssen, hellgelben Früchte von der Grösse einer Kirsche, unter dem Namen Ananaskirsche bekannt, vielfach zur Darstellung von Confitüren, welche

Digitized by Google

die Stachelbeerconfitüren ersetzen, benutzt. Man säet die Samen im März ins Mistbeet und bringt sie Ende April in gut gedüngte Erde; die Fruchtbildung beginnt im Juli und dauert bis in den November fort. In frostfreien Gegenden liefert die Pflanze den ganzen Winter hindurch Früchte, die sich unter dem Schutz ihrer papierartigen Hülle über einen Monat halten. In der Umgegend von Nizza ist Physalis peruviana verwildert. (**75**, 1889. T. 19. p. 293; **134**, 1889. p. 324; **19**, XXVII. p. 566; **51**, 1889. p. 115.)

Scopola Carniolica. Ueber die *Bestandtheile der Wurzel* haben Dunstan und Chaston Untersuchungen angestellt. Die Pflanze kommt in den Karpathen und in anderen Theilen Oesterreich-Ungarns sehr häufig wild vor, sie ähnelt in den purpurnen Blüthen und Blättern ziemlich denen der Belladonna. Die Wurzel ist jedoch von der Belladonnawurzel gänzlich verschieden, indem ein zum Stengel rechtwinkliger grossnarbiger Wurzelstock die Droge vorstellt. Die Blätter sind sehr dünn, die ganze Pflanze ist nur ungefähr 30 cm hoch; durch die quer aufspringende Samenkapsel unterscheidet sie sich fernerhin von der Belladonna. Die Struktur des Rhizoms weicht von derjenigen der Belladonnawurzel wenig ab. Scopola carniolica enthält nur Hyoscyamin, abgesehen von der nicht völlig erwiesenen Anwesenheit einer Spur Hyoscin. Dieses Hyoscyamin scheint sogar in sehr reiner Form in dem Rhizom enthalten zu sein. 5 kg Rhizom gaben 90,0 Fett und Harz. Nach dem wiederholten Verseifen blieben noch fettige unverseifbare Substanzen zurück, die aus Aether in feinen rosettenartigen Nadeln auskrystallisirten und dann aus Alkohol als farblose bei 132° schmelzende Blättchen zu 0,1 % erhalten wurden, die sich als Cholesterin erwiesen. Ferner fanden die Autoren in Scopola carniolica noch eine krystallinische, Fehling'sche Lösung reducirende Zuckerart und eine andere krystallinische, in wässeriger besonders alkalischer Lösung stark fluorescirende Substanz. Die letztere scheint mit Eijkman's Scopoletin identisch zu sein, ebenso aber auch mit der von Kunz aus Atropa Belladonna erhaltenen Chrysatropasäure. Thatsächlich glauben die Autoren es mit Methylaesculetin zu thun zu haben, werden aber auf die beiden letztgenannten Bestandtheile noch später zurückkommen. — Ransom hat die Droge ebenfalls untersucht und fand in derselben 0,43 – 0,51 Gesammtalkaloid gegen 0,35—0,39 % in Belladonnawurzel. (a. **134**, 1889. p. 773; **92**, 1889. p. 933.)

Solanum carolinense Mich. Eine Tinctur aus den Beeren wird von J. L. Napier als neues Mittel gegen Epilepsie empfohlen. Die Pflanze, deren Früchte schon früher Valentini bei Tetanus wirksam fand und welche die Neger als Aphrodisiacum benutzen, wächst fast in der ganzen Union von den Neu-England-Staaten bis Missisippi und Illinois und ist an einzelnen Stellen sehr gemein. Weiter westlich wird die sogenannte Pferdenessel durch die sehr stachlichen Arten S. rostratum (mit gelben Blüthen) und S. heterodoxum Dua (mit purpurfarbenen Blumen) ersetzt. (**91**, 1889. p. 552; **134**, 1889. p. 782.)

Digitized by Google

Solanum insidiosum. Aus der *Jurubebafrucht* (s. Jahresber. 1887 p. 166; Abhandlung von Tschirch) hatte Th. Peckolt ein Jurubebin genanntes Alkaloïd abgeschieden, welches von Parke, Davis & Co. ebenfalls in der Wurzel nachgewiesen werden konnte. R. Kobert, welcher ein Fluidextract der Jurubeba untersuchte, berichtet nun, dass das Mittel selbst in grossen Dosen bei Thieren und Menschen gänzlich unwirksam blieb. Auch gelang es Kobert nicht, in dem Fluidextract ein wirksames Alkaloïd nachzuweisen. (**120**, 1889. No. 1; **85**, 1889. 3; **19**, XXVII. p. 713; **134**, 1889. p. 98; **101**, 1889. p. 92; **133**, 1889. p. 232; **99**, 1889. p. 149.)

Th. Peckolt weist darauf hin, dass die in Brasilien vielfach als Medicament benutzte Jurubeba (Jureva) nicht Solanum paniculatum L., sondern *Solanum insidiosum* Mart. sei, und hält es für möglich, dass das von Kobert neuerdings gefällte ungünstige Urtheil auf ein Fluidextract sich beziehe, das aus der falschen Pflanze bereitet sei. Dass in Brasilien häufig durch unzuverlässige Sammler ganz falsche Dinge in die Apotheken kommen können, belegt er damit, dass statt echten Guaco's (Mikania cordifolia) fast immer eine als Unkraut sehr häufige Convolvulacee aus der Gattung Lundia gesammelt werde und reichlichen Absatz finde. (**101**, 1889. p. 167; **134**, 1889. p. 512; **51**, 1889. p. 396; **124**, 1889. p. 562; **133**, 1889. p. 439.)

Solanum tuberosum. Ueber die Basen in den Trieben von Kartoffeln s. Alkaloïde (Organ. Verbindgn.).

Ueber die *Kartoffelstärke-Industrie* auf den Prinz Edwards-Inseln macht W. Johnson Mittheilungen. Derselbe hat diese Stärke, welche dort von zehn Factoreien zu jährlich 50,000 Centner geliefert wird, mit verschiedenen Sorten Mais- und Weizenstärke aus dem Handel in Philadelphia verglichen, wonach sie eine viel geringere Menge Asche, aber mehr Feuchtigkeit als Maisstärke enthielt. Der Aschengehalt stellte sich auf 0,275 % (in 5 Proben Maisstärke von 0,386—0,641, in Weizenstärke nur 0,06), der Wassergehalt auf 15,225 % (in Maisstärke 11—13,3, in Weizenstärke 12,45). (**6**, 1888. p. 596; **134**, 1889. p. 52.)

Sterculiaceae.

Sterculia Balanghas L., auf Java einheimisch, liefert nach Apoth. Ztg. die Droge Tadapaya. Es sind die Samen genannter Pflanze. Dieselben sind 2,5 cm lang, bis 1,5 cm dick, eiförmig, mit runzeliger Schale. Die Cotyledonen sind etwa bohnengross, von brauner Farbe. Sie bilden eine beliebte Speise der Indier und sollen geröstet sehr wohlschmeckend sein. Eine aus den Früchten bereitete Gallerte wird als Antidiarrhoïcum benutzt.

Ueber die *Unterschiede und Aehnlichkeiten von Sterculia-Gummi und Traganth* berichtet Maiden. In der Flora von British India werden 31 Sterkuliaarten beschrieben, von denen viele Gummi liefern; das bekannteste ist dasjenige von Sterculia urens, welches

Digitized by Google

aus grossen hellbraunen zähen durchsichtigen Massen besteht, in Wasser wie eine Gallerte aufschwillt, nur durch fortgesetztes Kochen gelöst wird, nicht klebt und meistens mit dem Gummi von St. villosa und Cochlospermum Gossypium gemischt ist. Das von letzterem abstammende Gummi kommt in unregelmässigen, nussartigen, hornartigen, durchscheinenden Stücken vor, hat eine schmutzigweisse bis braune Farbe, enthält kleine Rindenreste, schwillt in Wasser, löst sich aber kaum darin und klebt ebenfalls nicht, kann daher nicht als Ersatzmittel, sondern als Fälschungsmittel des Traganths angesehen werden. — Von den 7 afrikanischen Sterkuliaarten beschreibt Maiden St. Barteri und St. Tragacanth. Flückiger beschrieb den afrikanischen Traganth als unregelmässige Massen, die oft schwerer wie 30,0 wiegen und hellgelb oder farblos sind und wie gewöhnlicher Traganth mit Wasser eine dicke geschmacklose Gallerte geben, die mit 40 Th. Wasser bereitet etwas flüssig ist. Flückiger sprach sich dahin aus, dass der afrikanische Sterculia Traganth in der Pharmacie auch technisch ganz gut für kleinasiatischen Traganth gebraucht werden kann. — Maiden befasste sich auch mit den australischen Sterculiaarten, die sich äusserlich nicht von den indischen Arten unterscheiden. — Die Aehnlichkeit von Sterculia-Gummi und Traganth besteht hauptsächlich nur in der äusseren Beschaffenheit, d. h. der hornartigen Textur, dem bedeutenden Schwellen im Wasser, der sauren Reaction, der Löslichkeit bei längerem Kochen mit viel Wasser und in kochender verdünnter Salzsäure. Die Unterschiede sind: In kaltem Wasser ist Sterculia-Gummi farblos, körnige Gallerte, Klebkraft fehlend oder sehr gering; Traganth opalescirend, glatte Gallerte mit wirklicher Klebkraft; — in verdünnten Alkalien gekocht ist Sterculia-Gummi unlöslich, Traganth nahezu gänzlich löslich; — mit Kaliumhydrat erwärmt zeigt Sterculia-Gummi keine Farbenveränderung, Traganth gelbe Farbe, die beim Kaltwerden verschwindet; — in verdünnter Säure gekocht ist Sterculia-Gummi löslich unter Bildung von Arabin, Traganth löslich unter Bildung von Pektin; Alkohol zur sauren Lösung zugesetzt giebt bei Sterculia-Gummi weisslichen Niederschlag, bei Traganth eiweissartige schwimmende Flocken. Sterculia-Gummi riecht ferner deutlich nach Essigsäure, Traganth nicht. — Maiden giebt dann noch nachfolgende Analysen von Sterculia-Gummiarten:

	Rupestris	Diversifolia	Urens
In Wasser löslich (grösstentheils Arabin)	6,9	9,88	3,14
Pararabin	63,42	61,74	75,1
Feuchtigkeit	20,52	20,2	16,6
Asche	9,015	8,195	5,83
	99,855	100,015	100,67

(**134**, 1889. p. 727.)

Digitized by Google

Theobroma Cacao. Ueber die Cacaocultur in Columbien ist ein interessanter Konsularbericht veröffentlicht in **91**, 1889. No. 970; **134**, 1889. p. 173; **19**, XXVII. p. 425.

Ueber *Cacao und Präparate* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Styraceae.

Thos. F. Moody hat zehn *Handelssorten von Benzoë* untersucht und nach der Kalksalzsäuremethode 2,14, 3,20, 3,40, 3,50, 4,00, 5,02, 5,50, 9,05, 9,72 und 10,45 % Benzoësäure gefunden. In jeder Sorte fand Moody Zimmtsäure, welche er durch den mit Kaliumpermanganat auftretenden Bittermandelgeruch constatirte. Moody stellte schliesslich fest, ohne jedoch analytische Daten hierfür zu geben, dass die mit vielen weissen Mandeln durchsetzte Benzoë weniger Benzoësäure liefere, als braune Benzoësorten. (**6**, 1888. No. 12; **19**, XXVII. p. 186.)

Während in einer Mittheilung Styrax liquidum als die richtige Schreibweise hingestellt wird, führt F. A. Flückiger aus, dass die Ueberschrift *Styrax liquidus* beibehalten werden muss. (**134**, 1889. pp. 320 u. 340.)

Terebinthaceae.

Rhus Cotinus enthält in den Blättern und Stengeln nach A. Lidow 13 % Gerbsäure, *Rh. coriaria* in den Blättern 13, in den Stengeln nur 3,4 % Gerbsäure, dagegen 11 % Gallussäure. (**36**, 1889. p. 220; **92**, 1889. p. 121.)

Ternströmiaceae.

Camellia Thea Link. Ueber *Ziegelthee* siehe Nahrungs- und Genussmittel.

Ueber *Theophyllin*, ein Alkaloïd des Thees, siehe Alkaloïde (Organ. Verbindgn.).

Ulmaecae.

Celtis reticulosa. Das Holz dieses in Java, Ceylon und Ostindien verbreiteten Baumes zeichnet sich durch einen widerwärtigen Geruch aus, welcher sich dem des α-Naphtylamins nähert. Dunstan hat dieses Holz untersucht und erhielt bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine krystallisirte fäkalartig riechende Substanz, welche in reinem Zustande bei 93,5 ° C. schmolz. Die Analyse zeigte, dass *Skatol* oder Methylindol C_9H_9N vorlag, das in seinen Eigenschaften vollständig mit synthetischem Skatol aus Propyliden-Phenylhydracin übereinstimmte. (**91**, 1889. S. 1010; **134**, 1889. pp. 428 u. 448; **19**, 1889. p. 905; **36**, 1889. p. 512; **92**, 1889. p. 563.)

Umbelliferae.

Archangelica officinalis. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik

Digitized by Google

der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,18 mm starke Wurzel ist diarch, wie in allen beobachteten Fällen. Im Centrum liegt ein secundäres Gefäss. Ersatzfasern, welche in älteren Wurzeln die Stelle der Tracheïden einnehmen und die Gefässe umsäumen, sind noch nicht vorhanden. Die Siebbündel sind ausgebreitet. Auf die Strahlen der primären Gefässe laufen die Anlagen der primären Markstrahlen zu. Die Endodermis besteht aus unregelmässigen, tangential gestreckten Zellen, die primäre Rinde aus drei Reihen eingeschrumpfter Parenchymzellen. Das Ganze umgiebt die einzellreihige Epidermis, welche die Reste der Wurzelhaare trägt. Im Verlaufe des Wachsthums wird die primäre Rinde abgeworfen. Eine 0,4 mm starke Wurzel zeigt vor den primären Siebtheilen bereits je zwei 24—35 μ weite secundäre Gefässe, während die neun, in einer Reihe liegenden primären Gefässe nur 4—16 μ messen. Die cambiale Zone ist undeutlich, Ersatzfasern sind nur sehr wenige vorhanden. Das Markstrahlenparenchym zeigt zahlreiche Lücken. Anlagen der Oelbehälter sind noch nicht zu erkennen. Markstrahlenparenchym und Pericambium, ja selbst die Elemente der Siebtheile sind reichlich mit Stärke erfüllt. Die verkorkte Endodermis bildet in diesem Stadium den einzigen Schutz der Wurzel, da weitere Korkzellen noch nicht gebildet sind, obgleich die primäre Rinde in Ablösung begriffen ist. In einer 0,6 mm starken Wurzel ist in einem der beiden secundären Siebtheile ein Oelraum vorhanden. Die Reihen der Korkzellen haben sich auf drei vermehrt. Eine 0,5 mm starke Wurzel dagegen besitzt noch keine Oelbehälter. (**19**, XXVII. p. 496.)

Ferula Asa foetida. Eine *neue Verfälschung der Asa foetida* haben Fristedt und Th. Mörner nachgewiesen. Nur 5 % der Droge waren echt; von dem Uebrigen waren 5 % kleine Stücke krystallisirter Gyps, den Rest bildeten Alabasterstücke, die mit einer dünnen Schicht Asa foetida überzogen waren. Der Ueberzug machte bei den meisten Stücken nur 7, bei anderen 20 % aus. (**53**, 1889. p. 205; **134**, 1889. p. 52; **36**, 1889. p. 295; **116**, 1889. p. 151; **101**, 1889. p. 114.)

Die Abhandlung von E. M. Holmes über die *Asa foetida-Pflanzen* (Jahresber. 1888. p. 124) s. auch **51**, 1889. p. 188.

Imperatoria Ostruthium. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,15 mm starke Wurzel ist diarch; daneben kommen triarche Bündel in grösserer Anzahl vor. Die primären Gefässstrahlen stossen im Centrum zusammen. Die Lumina derselben sind 5—9 μ weit. Secundäre Gefässe sind bereits fünf vorhanden. Dieselben sind 12—18 μ weit. Auf die primären Gefässstrahlen laufen die Anlagen der primären Markstrahlen zu. Die Zellen der Endodermis sind von typischer gestreckter Form und bereits schwach verkorkt. Die primäre Rinde ist bereits zum grössten Theile abgeworfen. (**19**, XXVII. p. 499.)

Digitized by Google

Levisticum officinale. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,18 mm starke Nebenwurzel ist diarch. Daneben kommt vereinzelt Triarchie vor. Die primären Gefässe besitzen 5—13 μ Weite. Es ist erst ein einziges secundäres Gefäss im Centrum vorhanden; dasselbe ist 27 μ weit. Die primäre Rinde ist noch nicht abgeworfen, aber stark geschrumpft und die Endodermis stark verkorkt. In einer 0,27 mm starken Wurzel ist die primäre Rinde abgeworfen, Oelräume sind noch nicht vorhanden. In einer 0,9 mm starken Wurzel sind die ersten Balsambehälter wahrzunehmen, und zwar liegen dieselben, wie bei Archangelica offic., im Phloëmparenchym. Die Zahl der Secernirungszellen beträgt anfangs vier oder fünf. (**19**, XXVII. p. 498.)

Peucedanum eurycarpum, eine neue Nahrungspflanze der Indianer, wird von H. Trimble beschrieben. P. eurycarpum ist eine perennirende Pflanze mit 1—2 Fuss hohen, verästelten, mehr oder weniger flaumigem Stiele, der aus einer stark vergrösserten, knolligen Wurzel entspringt; die Blätter sind gedreit gefiedert, mit kleinen, linearen, zugespitzten Abschnitten; die Dolden 3—12-strahlig, mit Hüllen von lanzettlichen, zugespitzten, oft vereinigten Hüllblättchen; die Blumen weiss, unansehnlich; die Frucht breit, elliptisch, glatt, 5—9 Linien lang und 3—4 Linien breit, mit breiten Flügeln und fadenförmigen Dorstel- und Zwischenrippen, die Oelbehälter gross, in den Zwischenräumen einzelne, an der Commissur 2. Diese Species ist vielleicht eine Varietät von P. macrocarpum Nutt., die sich auf einem Gebiete, welches sich von Sacramento in Californien nordwärts durch Oregon bis Washington und British Columbia erstreckt, häufig findet. Bei den Indianern am Flusse Spokane in Washington heisst sie Skeleps. Die Wurzel breitet sich unten in 1 oder mehrere unregelmässige, längliche Knollen von $^3/_4$—$1^1/_2$ Zoll Durchmesser aus, die von einer schwarzbraunen Oberhaut bedeckt sind und sich auf dem Durchschnitte aus einer weissen, schlammigen, stärkemehlartigen, mehlartig schmeckenden Masse zusammengesetzt zeigen. Oestlich vom Felsengebirge ist diese Pencedanumart bisher nicht gefunden. Die Indianer von Spokane benutzen ausser derselben noch die Knollen von P. Cambyi Coolter and Piose (sog. Chuklusa) und P. farinosum Geyer (Tuhwi), die sie der Skeleps vorziehen. Man benutzt die Knollen, indem man sie zunächst röstet oder backt und dann zu Mehl pulvert, aus dem man Brot oder Kuchen bereitet. Sie enthalten 35 % Stärke, 9,63 Albuminoïde, 3,66 Glykose, 1,80 Saccharose, 3,61 Schleim, 25,73 Cellulose, 10,3 Wasser und 5,06 Asche, ausserdem 2,68 Harz, 2,45 Wachs und 0,02 ätherisches Oel, Spuren von Buttersäure und einen krystallinischen Körper (Peucedanin?); Gerbsäure fehlt. (**6**, 1889. p. 556; **134**, 1889. p. 782.)

Pimpinella magna. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handels-

Digitized by Google

waare giebt J. Holfert (s. pag. 2). Alle Wurzeln dieser Pflanze sind triarch. In einer 0,14 mm starken Nebenwurzel zählen die Gefässstrahlen je drei bis fünf primäre Gefässe. Secundäre Gefässe sind noch nicht gebildet. Die primären Gefässstrahlen stossen in der Mitte zusammen. Die Weite der primären Gefässe beträgt 5—8 μ. Das Pericambium ist einzellreihig; die Zellen der Endodermis sind nahezu regelmässig parallelepipedisch. Die Rinde umfasst zwei bis drei Reihen parenchymatischer Zellen, bedeckt von der Epidermis. Im Verlaufe des Wachsthums werden secundäre Gefässe von 15—32 μ Weite gebildet und von Tracheïdensäumen umgeben. Das Centrum nehmen dauernd die primären Gefässe ein. Die primäre Rinde wird abgeworfen, und zwar geschieht dies etwa zu derselben Zeit, wo die ersten secundären Gefässe gebildet werden. Die Entstehung der schizogenen Oelbehälter in der secundären Rinde findet später statt. (**19**, 1889. 498.)

Urticaceae.

Humulus Lupulus. Das *Lupulinum* des Handels enthält nach A. Kremel 20—30 % Sand und ist durch sorgfältiges Durchschlagen durch Siebe von verschiedener Maschenweite von Sand und anderen Unreinigkeiten zu befreien. Der Aschengehalt soll nicht über 10 % betragen. (**92**, 1888. 408; **36**, 1889. p. 118.)

Ueber die *bitteren und harzigen Bestandtheile des Hopfens* berichtet Hayduck. Darnach sind in der Brauerei nur die bitteren Weichharze des Hopfens von Wichtigkeit, und es ist deshalb die Menge des Aether- und Alkohol-Extractes für die Beurtheilung der Güte eines Hopfens nicht maassgebend, sondern es muss auch die Menge der in Petroläther löslichen Bestandtheile bestimmt werden. H. hat ein α-, β- und γ-Harz dargestellt und glaubt, dass das Hopfenbitter von Issleib und Greshoff (siehe Jahresber. 1888. p. 125) aus α- und β-Harz besteht; das ätherische Oel des Hopfens soll später in das γ-Harz übergehen. (Woch. f. Brauerei 1888. p. 937; **36**, 1889. p. 90; **51**, 1889. p. 317.)

Zur *Lupulinbestimmung im Hopfen* siebt Reinitzer aus einem Theil Hopfen das Lupulin direct ab, extrahirt mit Chloroform vollständig, trocknet und wägt die extrahirten Drüsen. Einen Antheil Hopfen (etwa 20,0 g) zieht er dann ebenfalls mit Chloroform aus, lässt trocknen, pinselt die extrahirten Lupulindrüsen ab, siebt durch, wägt und findet durch Berechnung den Gehalt des Hopfens an Lupulindrüsen. (Ber. österr. Ges. z. Förd. d. ch. Ind. 1889. p. 41; **36**, 1889. p. 515.)

Nach einer Untersuchung von H. Keller ist der Procentgehalt des von mechanischen Gemengtheilen möglichst gereinigten Lupulins folgender:

Digitized by Google

in Wasser löslicher Extractivstoff	12,082	85,611
in Chloroform löslicher Extractivstoff	73,529	
Drüsenhülsen		12,015
Asche in Wasser löslich	1,458	2,370
Asche in Wasser unlöslich	0,912	
		99,996.

Die Reinigung erfolgte mittels Durchschlagen durch Siebe von grösserer und geringerer Maschenweite als die durchschnittliche Grösse der Drüsen und durch Schlemmen, Trocknen und nochmaliges Durchschlagen durch Siebe. Die beim Schlemmen in Wasser gelösten Extractivstoffe und Aschebestandtheile wurden in Betracht gezogen; es ist möglich, dass von den letzteren ein Theil der mineralischen Verunreinigungen der Hopfendrüsen stammt. (**134**, 1889. p. 533; **101**, 1889. p. 241; **133**, 1889. p. 777.)

Laportea moroïdes. Dieser in Queensland als „Giftbaum" bekannte Strauch besitzt nach J. Hooker so furchtbar wirkende Brennhaare, dass er den Tod eines Pferdes bei blosser Berührung desselben hervorrufen kann. In Kew, wo die Pflanze im Juli blüht, erreicht sie nur eine Höhe von 2 Fuss; die oberen Blüthenstände sind alle weiblichen Geschlechts, die unteren männlich; von den vier Sepala der ersteren sind die beiden äusseren sehr klein, die beiden oberen werden fleischig, purpurn und glänzend und verhüllen fast ganz das kleine Achaenium. (**91**, 1889. No. 989. p. 993; **19**, XXVII. p. 862; **134**. 1889. p. 448; **51**, 1889. p. 394.)

Urtica. Beiträge zur *Kenntniss der Bestandtheile einiger Urtica-Species* lieferte L. Reuter. Derselbe hat aus dem Kraute von U. urens und U. dioïca ein stickstofffreies Glykosid erhalten, welches durch Jodjodkalium fällbar ist, beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung dieselbe nur sehr wenig, nach dem Kochen mit Säuren dagegen sofort und sehr stark reducirt. Durch Tannin wird das Glykosid nicht gefällt, ebensowenig durch Chlornatrium; Kalium-Quecksilberjodid fällt das Glykosid weiss; Ferricyankalium wird reducirt, ebenso Kaliummonochromat im Beisein von Schwefelsäure; auch mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid wurden Trübungen beobachtet. Die wässerige Lösung des Glykosides reagirt neutral und wird auch durch Palladiumchlorür, Phosphorwolframsäure gefällt; Ammoniak, Natronhydratlösung, Natriumcarbonat und -bicarbonat sind ohne Einfluss. — Gleichzeitig fand Reuter auch in den Samen der in Italien, Griechenland und dem Oriente einheimischen *U. pilulifera* ein Glykosid, dessen Studium er ebenso wie des aus den einheimischen Urticaceen gewonnenen Glykosids fortsetzen will, um zu erfahren, ob diesem Glykosid die die Milchsecretion befördernde Wirkung der Samen von Urtica pilulifera zukommt. (**36**, 1889. p. 609; **134**, 1889. p. 598; **133**, 1889. p. 715; **51**, 1889. p. 423 u. 424.)

Digitized by Google

Valerianaceae.

Valeriana officinalis. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Die Wurzeln dieser Pflanze sind di- oder triarch. Die Endodermis einer 0,3 mm starken Wurzel erscheint nur stellenweise schwach verkorkt, während die primäre Rinde mit einer Reihe starker Korkzellen, welche theilweise schon obliterirt, und einer darunter liegenden Reihe grösserer Zellen umgeben ist, deren Wandungen schwach, aber durchaus verkorkt sind. Die Verkorkung der Endodermis scheint daher in einem späteren Stadium der Entwickelung stattzufinden, als die der Rindenzellen. Eine 2 mm starke Wurzel besitzt eine stark verkorkte Endodermis. — Eine 0,5 mm starke Wurzel ist diarch. Die Gefässstrahlen sind theilweise zweireihig. Holzzellen und Ersatzfasern fehlen. Im Centrum des Holztheiles liegt eine dünnwandige Zelle (Anlage des primären Markes). Die Zellen der Endodermis sind verkorkt und fast isodiametrisch. An dieselben schliessen sich nach aussen grosse abgerundete Parenchymzellen der primären Rinde an, von vielgestaltigen Intercellularräumen unterbrochen und dicht mit Stärke erfüllt. Gegen die Peripherie sind die Zellen kleiner, in tangentialer Richtung etwas gestreckt oder unregelmässig und ohne Intercellularräume aneinanderschliessend. Umgeben ist die primäre Rinde von einer Reihe isodiametrischer Korkzellen und innerhalb dieser liegt ein Kreis weit grösserer, ebenfalls verkorkter Zellen (äussere Endodermis), welche nach Zacharias das ätherische Oel führen sollen. Besondere Oelzellen oder -Räume hat Verf. nicht gefunden. — Im Verlaufe des Wachsthums entstehen zuerst secundäre Gefässe und verdrängen die primären dadurch mehr oder weniger aus ihrer ursprünglichen Lage. Das Centrum behalten die schon in den jüngsten Wurzeln vorhandenen, dünnwandigen Elemente inne und bilden so ein, auch in älteren Wurzeln wenigzelliges Mark. Die primären Gefässe sind 3 bis 11 μ weit, die secundären 15 bis 30 μ. Tracheale Elemente begleiten die secundären Gefässe. Die Siebtheile erweitern sich, erfahren jedoch sonst keine Veränderung. — Nebenwurzeln sind meist diarch. Im übrigen weicht ihr Bau höchstens in der Form der Rindenzellen ab, welche weniger isodiametrisch, als vielmehr tangential gestreckt erscheinen. Die Korkschicht ist bei einer nur 0,17 mm starken Nebenwurzel obliterirt. (19, XXVII. p. 492.)

Ueber die *in England einheimischen Abarten von V. officinalis* berichtet W. H. Beeby. Die unter den Namen Val. Mikanii und Val. sambucifolia beschriebenen Pflanzen sollen als verschiedene Species betrachtet werden. Er hat dieselben nebeneinander cultivirt und deren Verschiedenheiten in Art des Wachsthums, der Farbe, Grösse und Form der Blätter, der Blüthezeit, Frucht und des Aromas beobachtet. Die auf trockenem Boden in oder nahe bei Wäldern wachsende Val. Mikanii ist stärker im Geruch

Digitized by Google

und wird von Katzen begierig aufgesucht, während die in feuchteren Gegenden häufig vorkommende Val. sambucifolia von Katzen nicht berührt wird. Letztere ist die in England gewöhnlich vorkommende Pflanze. Ein charakteristischer Unterschied der nicht in Blüthe stehenden Pflanzen besteht darin, dass die Wurzelblätter von Val. Mikanii platt auf der Erde ausgebreitet sind, während diejenigen von Val. sambucifolia aufrecht oder doch halb aufrecht stehen. (**91**, (3) No. 962, p. 428; **19**, XXVII. p. 331; **36**, 1889, p. 120.)

Violaceae.

Viola cucullata. Fr. B. Power und W. M. Carr haben den Wurzelstock dieser in den Vereinigten Staaten weitverbreiteten Veilchenart auf etwa vorhandene Basen untersucht, aber ausser einem Harz höchstens Andeutungen eines Alkaloïds erhalten. (Boullay will nämlich 1828 aus dem Rhizom von „Viola odorata" ein von ihm Violin genanntes Alkaloïd gewonnen haben, von welchem Th. Husemann gelegentlich äusserte, dass es vielleicht mit Emetin identisch sein könnte). Auch Salicylsäure, welche nach Mandelin in verschiedenen Violaarten, auch in der Viola odorata, vorhanden sein soll, haben die Verf. nicht auffinden können. (**101**, 1889. p. 11; **134**, 1889. p. 92.)

Xanthoxylaceae.

Xanthoxylon. Die Rinde von X. senegalense und anderer verwandter Xanthoxylon-Species studirten P. Giacosa und M. Soave. Dieselben führen von letzteren auf: 1. Xanthoxylon Caribaeum Gaertn., welches X. clava Herculis β L., X. fraxineum Willd., X. americanum Mill. oder X. ramiflorum Mich. entspricht; Stachelesche, bois épinaux der Franzosen, Pricky ash, Touth ache tree (Zahnwehbaum) der Amerikaner. 2. Xanthoxylon Caribaeum Lamarck entspricht X. clava Herculis α L., Bois piquant, Clavelier des Antilles der Franzosen; die Rinde dieses Baumes, welche dann und wann mit der übrigens nicht berberinhaltigen Augosturarinde verwechselt wurde, untersuchten Heckel und Schlagdenhauffen (1884), welche ein bei 285° schmelzendes krystallisirbares Princip isolirten der Zusammensetzung $C_{12}H_{24}O$. 3. Xanthoxylon Carolinianum Lamk.; die Rinde dieser Species enthält nach Colton ein krystallisirbares Harz und eine alkaloïdische Substanz. 4. Xanthoxylon piperitum D. C. (Fagara piperita L.), japanischer Pfefferstrauch; Stenhouse isolirte aus den Früchten ein Terpen Xanthoxylen $C_{10}H_{16}$. 5. Xanthoxylon Pentanone D. C. ist in der neuen mexikanischen Pharmakopöe, enthält nach Mendez Harz, Gerbstoff, Glykose, eine saponinähnliche Substanz, sowie einen stickstoffhaltigen krystallisirbaren, wahrscheinlich alkaloïdischen Körper und findet Verwendung als Tonicum, Stimulans und Antisyphiliticum. 6. Xanthoxylon Ochroxylum D. C. aus Columbien sowie Xan-

Digitized by Google

thoxylon regidum H. B. K. enthält nach Flückiger Berberin. — Von anderen Xanthoxylon-Species verdienen noch Erwähnung: Xanthoxylon amurense (Phellodendron amurense Rupr.), einen braunen Farbstoff enthaltend; ferner Xanthoxylon hiemale St. Hil. und spinosum, als Coentrillo und Tinguaciba in Brasilien bekannt. Xanthoxylon Naranjillo wird in Argentinien als Sudorificum und Diureticum verwendet. Parodi fand in letzterer ein Alkaloïd, einen Kohlenwasserstoff, analog dem Pilocarpen der Jaborandiblätter, ein krystallisirbares Stearopten und ein ätherisches Oel von melissen- und citronenähnlichem Geruche. — Die von Giacosa untersuchte Art *Xanthoxylon senegalense D. C.*, welche die „Artar"-Wurzel liefert, entspricht der Fagara xanthoxyloïdes von Lamark. Die von Christy eingeführte Droge bildet unregelmässige walzliche Stücke von sehr verschiedenen Dimensionen, mitunter gewunden und verästelt, auf dem Durchschnitte hellgelb, fein weiss punktirt, mit äusserst festem und hartem Holze, ohne Mark, mit Jahresringen und sehr feinen, wellenförmig verlaufenden Markstrahlen. Die allein wirksame Rinde ist im Verhältniss zum Holz sehr dünn (0,2—1 cm); bei den jüngeren Stücken ist sie braunroth, mit unregelmässig zerstreuten hellgelben, kaum hervorspringenden Flecken von ovaler Form und zahlreichen wellenförmig verlaufenden Längsrunzeln. Die älteren Wurzeln zeigen grosse gelbe Zonen auf der Oberfläche, die von graugelblichen Inseln unterbrochen werden (wahrscheinlich infolge der abgestossenen braunen Epidermis). Mikroskopisch trifft man zu äusserst auf eine Schicht in 3 oder 4 Reihen gestellter tafelförmiger Korkzellen, voll von Körnchen und unregelmässigen Massen in Alkali und Weingeist löslichen Harzes. Es folgt dann die aus tangential gestreckten Elementen bestehende Aussenschicht, welche die primitiven Bastfasern einschliesst; die Parenchymzellen enthalten Amylum und Harz, die Bastfasern sind citronengelb. In der Innenrinde bestehen die Gefässbündel aus den nämlichen, aber weit stärkeren verdickten Fasern; die 3 ersten Reihen der Zellen der Markstrahlen enthalten Amylum und Harz. — Die neuen Untersuchungen zeigen, dass in der Artarwurzel verschiedene Alkaloïde existiren, unter denen das wichtigste das von ihnen als *Artarin* bezeichnete ist, dem vorläufig die Formel $C_{21}C_{23}NO_4$ zugewiesen wird. Dasselbe hat viele Aehnlichkeiten im chemischen Verhalten mit Berberin, ist aber weiss und nicht krystallisirt zu erhalten, während es gelbe Salze liefert. Ausserdem wurde eine aus dem fetten Oele sich abscheidende krystallisirte Substanz erhalten, welche in ihrem Schmelzpunkte und in ihrem sonstigen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Cubebin zeigt, auch die berechnete Formel stimmt, dagegen entsteht beim Schmelzen mit Kali weder Essigsäure noch Protokatechusäure. Das von Witte 1876 in der Rinde von Xanthoxylon fraxineum gefundene Xanthoxyloïn scheint nicht damit identisch zu sein. Ebensowenig ist das Artarin identisch mit dem von Heckel und Schlagdenhauffen in der Rinde

Digitized by Google

von Xanthoxylon caribaeum Lam. aufgefundenen Alkaloïde, da keine der Farbenreactionen des letzteren dem ersteren zukommen. Ausser dem erwähnten Alkaloïd Artarin enthält die Artar-Root noch zwei weitere Alkaloïde, deren Untersuchung noch aussteht. (**11**, 1889. p. 209; **19**. XXVII. p. 570; **134**, 1889. p. 323; **36**, 1889. p. 469; **51**, 1889. p. 333.)

Zingiberaceae.

Curcuma longa. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 1,2 mm starke Wurzel ist achtzehnstrahlig. Das Centrum wird von einem etwa dreissigzelligen Mark eingenommen. Die Gefässstrahlen haben an der Spitze zwei bis drei Gefässe von 6 bis 15 μ lichter Weite und nach dem Centrum zu ein bis zwei grosse Gefässe von 24 bis 60 μ Weite. Die Siebtheile sind klein, von abgestumpft dreikantiger Gestalt. Die Zellen der Endodermis sind parallelepipedisch, tangential gestreckt. Sie sind in diesem Stadium verkorkt, aber noch keineswegs verdickt (sklerisirt). Vor einigen der Gefässstrahlen befinden sich unverkorkte Zellen (Durchlassstellen). Die Rinde umfasst zehn Reihen parenchymatischer Zellen und zwei Reihen verkorkter Epidermiszellen. — Die wesentlichste, im Verlaufe des Wachsthums eintretende Veränderung ist die Sklerisirung der Endodermis. Dieselbe tritt nicht gleichmässig ein, sondern hier und da, entweder in eizelnen Zellen oder in einer Reihe von drei bis fünf Zellen neben einander. Die Verdickung schreitet von der inneren Tangentialwand sowie von den beiden Radialwänden gleichmässig vor. — Eine 3 mm starke, ebenfalls achtzehnstrahlige Wurzel hat reichlich Holzparenchym und Tracheïden gebildet; auch das Mark hat sich vergrössert. Die Zellen der Endodermis sind bis auf vereinzelte Durchlassstellen vor einigen der Gefässe verholzt. Ihr Lumen ist halbkreisförmig. Die Wandungen des Pericambium sind ebenfalls starkwandig, geben aber die Ligninreaction mit Phloroglucin-Salzsäure nicht. (**19**, XXVII. p. 503.)

Curcuma Zedoaria. Eine *Beschreibung der primären Wurzel und deren Entwicklung* als Beitrag zur Charakteristik der Handelswaare giebt J. Holfert (s. p. 2). Eine 0,9 mm starke Wurzel ist 22strahlig. Das Centrum wird von dünnwandigen Markelementen eingenommen. Um diese liegt ein breiter Libriformcylinder. Die Gefässgruppen zeigen peripherische Anordnung. Die Erstlingsgefässe liegen aussen, die Spätlinge zu einem bis zwei in radialer Folge hinter diesen. Jene sind 6 bis 15 μ, diese 20 bis 48 μ weit. Die Siebtheilbündel sind nur klein, das Pericambium ist einzellreihig. Die dünnen Wandungen desselben sind in der trockenen Wurzel häufig zerrissen. Die Zellen der Endodermis sind bis auf die Durchlassstellen verkorkt. Im Verlaufe des Wachsthums sklerisiren die Zellen der Endodermis und ihre

Digitized by Google

Lumina nehmen dabei halbkreisförmige Gestalt an. (**19**, XXVII. p. 504.)

Zygophyllaceae.

Guajacum officinale. Mehrere *Handelssorten von Guajak-Harz* untersuchte J. Rabenau.

	I. %	II. %	III. %	IV. %
Löslich in Petroläther	0,006	0,002	0,01	—
Löslich in Aether . .	52,80	73,9	66,9	49
Behandlung des Aetherextractes mit Kalilauge, dann Salzsäure, der Niederschlag wog . .	29,4	54,7	28,1	30,7
Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol . . .	9,9	6,1	12,2	vollständig
Das ursprüngliche Harz liefert Asche	6,45	4,75	9,75	Spuren

(**6**, 1888. No. 12; **19**, XXVII. p. 234.)

Ueber die *Wirkung des Ozons auf Guajak-Harz* siehe Sauerstoff (Metalloïde).

Unter dem Namen *„Amber Guyac“* ist in Nordamerika nach Meyer ein Guajakharz in den Handel gekommen, welches zwar nicht im Geruch, wohl aber im Aussehen von dem gewöhnlichen erheblich abweicht. Es zeichnet sich ausserdem durch grössere Löslichkeit in Alkohol aus, soll jedoch weder gefälscht noch ein Substitut sein, da es die Salpetersäure-Reaction deutlich giebt und in Terpentinöl unlöslich ist. (**6**, 1889. p. 286; **134**, 1889. p. 448; **36**, 1889. p. 514.)

Peganum harmala. Ueber Harmin und Harmalin siehe Alkaloïde (Organ. Verbdgn.).

c. Arzneischatz des Thierreichs.

Ueber *starkwirkende Insekten Amerikas* bringen J. U. Lloyd und W. C. Wood Mittheilungen. (**5**, 1889. p. 57; **134**, 1889. p. 264.)

Ueber den *Futterwerth des Weisswurms* berichtet O. Schweissinger. Derselbe fand: Fett 11,27, Proteïnkörper 48,62, Mineralbestandtheile 17,35 (darin Phosphorsäure 1,46), Feuchtigkeit 12,51 %. Die als Fett angeführten mit Aether extrahirten Antheile des Weisswurms bestehen jedoch nur zum Theil aus Glyceriden der Fettsäuren, zum Theil dagegen aus unverseifbarem Cholesterin. — P. Müller, welcher das Fett näher untersuchte, erhielt folgende Zahlen: Verseifbare Bestandtheile 72,9, Unverseifbare Bestandtheile 26,1 %. Die Säurezahl des Fettes ist 148, die Verseifungszahl 205. Die unverseifbaren Antheile sind in wenig heissem Alkohol völlig löslich und geben die Reactionen des Cholesterins. (**36**, 1889. p. 355.)

Digitized by Google

Blatta orientalis. Ueber die Untersuchung mehrerer (12) Handelssorten von Blatta orientalis berichtet L. Reuter. Fünf davon erwiesen sich als total zersetzt, der wässerige Auszug reagirte stark alkalisch, drei Sorten davon rochen nach Trimethylamin, zwei waren offenbar vermuthlich durch Erwärmen vom Geruche nach Trimethylamin befreit worden; der Gehalt an fettem Oel betrug nur 3 bis 4,5 %. Ein Muster aus selbst gesammelten Blattae gab an Aether 18 % fettes Oel ab, aus welchem sich beim Stehen weisse, bei 50 ° schmelzende Massen ausschieden. Der wässerige Auszug aus 1 g reagirte stark sauer und bedurfte 23 cc $^1/_{100}$ Normalalkali zur Neutralisation; 10 g mit verdünnter Kalilauge destillirt, gaben ein trimethylaminartig riechendes Destillat von stark alkalischer Reaction, welches 35,2 cc $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zur Sättigung erforderte. Die durch Destillation erhaltene Base lieferte ein Platin-Doppelsalz mit einem Gehalte von 42,815 % Platin, während die Theorie für Trimethylaminplatinchlorid: $(2N(CH_3)_3PtCl_4)$ 43,17 % verlangt. — Wenn die eingeleiteten therapeutischen Versuche zu Gunsten der Blattae sprechen, so ist bei der Bedeutung eines gut wirkenden Hydragogums die Möglichkeit einer künftigen Wiederaufnahme derselben in die Pharmakopöe nicht ausgeschlossen, und nimmt Reuter daher Veranlassung, auf Grund seiner Untersuchungen folgende Fassung des Artikels „Blatta orientalis" vorzuschlagen: Blatta orientalis. Periplaneta orientalis Burm. (Schaben, Tarakanen). Das leichte, trockene, schuppige, sich fettig anfühlende Pulver der männlichen und weiblichen Thiere, von grauer bis graubrauner Farbe und nicht unangenehmem, weinigem Geruche. 1 g des Pulvers mit 2 g höchst reiner Thierkohle und 50 g kalten Wassers angerührt, muss nach öfterem Umschütteln und halbstündiger Maceration ein fast farbloses, nur schwach gelblich gefärbtes Filtrat geben, welches mindestens 20 cc $^1/_{100}$ Normalalkali zur Neutralisation bedarf, wenn die Blattae nicht mehr als 10 % Feuchtigkeit enthalten. An Aether muss das Blattapulver mindestens 10 % eines fetten, braungelben Oeles abgeben, aus welchem sich nach kurzem Stehen weisse Massen ausscheiden. Mit gleichen Theilen trockenen Aetzkalkes gemischt, entwickele sich nach Zusatz von Wasser Ammoniak, so dass darüber gehaltenes angefeuchtetes rothes Lackmuspapier intensiv gebläut wird. (**19**, XXVII. p. 868.)

Beiträge zur Kenntniss des alkaloïden Principes im Castoreum hat L. Reuter im Anschluss an die Arbeiten von Alfred Klunge geliefert. Es gelang Reuter, aus den alkalischen Castoreumauszügen einen in schönen sternförmigen Gruppen krystallisirenden Körper auszuscheiden; derselbe ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Natriumcarbonat, Natriumhydrat und Natriumbicarbonat weiss gefällt; 10 %ige Ammoniaklösung fällt ebenfalls, durch Ueberschuss tritt aber Auflösung ein. Jodsäure und Ferricyankalium werden reducirt, die allgemeinen Alkaloïd-Reagentien geben Fällungen. Fehling'sche Lösung wird,

Digitized by Google

nach dem Erhitzen der Substanz mit Salzsäure, leicht reducirt. Die glykosidische Natur des Körpers hält Verf. somit für erwiesen, während die angestellte Reaction auf Stickstoff ihn über die Gegenwart desselben in Zweifel liess. Die Versuche werden fortgesetzt. (**36**, 1889. p. 305; **133**, 1889. p. 345.)

Coccus adipofera. Von diesem Insekt, welches sich auf den Zweigen mehrerer Spondias-Arten Centralamerikas aufhält, stammt ein *Niinöl* genanntes Fett, das durch Kochen der abgebrochenen, mit Thieren förmlich besäten Zweige zu 26—28 % erhalten wird. Dasselbe ist dunkelgelb bis gelbbraun und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Frisch geschmolzen ist es gleichmässig, wird aber beim Stehen grieslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49 ° C., der Erstarrungspunkt bei 27 bis 29 °. Bei 12 ° wird es hart und brüchig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es dem Schweinefett ähnlich. Es ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heissem und kaltem Aether und in Terpentinöl, desgleichen in Benzin und Chloroform. Es gehört zu den trocknenden Oelen; verseifen lässt es sich nur bei lange andauerndem Kochen mit starker Lauge. Eine Stunde lang auf 121 bis 127 ° erhitzt, wird es dick, zähe und firnissartig und lösst sich in Terpentinöl nicht mehr auf. Das frische Oel wird, wie unser Firniss, als Zusatz zu Oelfarben benutzt. (Nation. Drug. 1889. 16; **36**, 1889. p. 294.)

Gadus Morrhua. Ueber Bestandtheile des Leberthrans siehe Fette und Alkaloïde (Organ. Verbdgn.).

Lytta vesicatoria. Zur *quantitativen Bestimmung des Cantharidingehaltes der Spanischen Fliegen* empfiehlt J. B. Nagelvoort folgendes Verfahren: 10 g Canthariden werden mit einer 10 %igen Sodalösung 6 Stunden lang macerirt. Dann wird die eingetrocknete Masse mit Salzsäure angesäuert in einen Soxhlet'schen Apparat gebracht, mit siedendem Chloroform (50 cc etwa) extrahirt, das Chloroform verdampft, der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen, dann auf ein Filter und durch Uebergiessen mit kochendem Chloroform wieder in Lösung gebracht. Das Filtrat hinterlässt nach dem Verdampfen des Chloroforms das Cantharidin, welches getrocknet und gewogen wird. (**88a**, 1889. 207; **19**, XXVII. p. 757; **134**, 1889. p. 597; **36**, 1889. p. 535; **133**, 1889. p. 539; **92**. 1889. p. 605.)

Ueber *neue Verfälschung der Canthariden und die Bestimmung des Gesammt-Cantharidingehalts* nach Baudin s. Jahresber. 1888. p. 131; auch **51**, 1889. p. 373; **92**, 1889. p. 777.

Die im Mittelmeere und an der Küste von Florida gefischten *Badeschwämme* will Rathbun auf 4 Species oder, wenn wir von einer nur bei Florida einheimischen Art, Spongia graminea, welche eine geringere Sorte der Grasschwämme liefert, absehen, auf 3 Species von Spongia zurückführen, nämlich: 1. Spongia officinalis, wozu die levantinischen Toiletteschwämme und die sog. Champignons, sowie die Handschuhschwämme von Florida und den Bahamainseln gehören; 2. Spongia equina, die den

Digitized by Google

Pferdeschwamm, den venetianischen Badeschwamm und den Gherlisschwamm des Mittelmeeres, den Schafwollschwamm, den Velvetschwamm und einen Theil der Grasschwämme der amerikanischen Gewässer liefern soll, und 3. Spongia agaricina, wovon Rathbun den Zinnoccaschwamm und amerikanischen gelben Schwamm und „Hard head" ableitet. — Ob wirklich die 25 Unterabtheilungen, welche man von den Mittelmeerschwämmen macht, sich alle auf diese drei Species beziehen, muss nach den Untersuchungen von Schmidt und anderen deutschen Forschern doch als sehr zweifelhaft betrachtet werden. (**91**, 1889. p. 25; **134**, 1889. p. 512.)

Digitized by Google

II. Pharmacie.

---

1. Allgemeines, Apparate und Manipulationen.

Oskar Schlickum †; Nachruf von G. Vulpius. (**19**, 1889. p. 817; s. auch **134**, 1889. 226.)

Dr. Karl Lampe senior †; Nachruf in **134**, 1889. p. 781.

Adolf Duflos †; Nachruf in **134**, 1889. p. 628.

August Garcke. Zum 70. Geburtstage. (**134**, 1889. p. 641.)

Ueber die *Pharmakopöen der Culturstaaten;* Vortrag von B. Hirsch, gehalten in der Abtheilung Pharmacie der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Heidelberg 1889. (**134**, 1889. p. 598.)

Die *neue österreichische Pharmakopöe Ed. VII;* Besprechung in **36**, 1889. p. 643.

Die *Pharmacopoea austriaca Ed. VII;* Besprechung von B. Fischer in **134**, 1889. p. 433.

Glossen zur neuen österreichischen Pharmakopöe. (**134**, 1889. p. 439.)

Die *neue Pharmacopoea Neerlandica Ed. III;* Besprechung in **36**, 1889. p. 666 sowie **134**, 1889. No. 91, 92, 94; **101**, 1889. p. 283.

Pharmacie bei den alten Culturvölkern; Abhandlung von Berendes. Verf. bespricht die Pharmacie bei den alten Griechen und zwar: 1. Von den ältesten Zeiten bis Hippokrates, 460 v. Chr.; 2. Von Hippokrates bis zum Uebergang der griechischen Heilkunde nach Rom; 3. Uebergang griechischer Wissenschaft nach Rom. (**19**, 1889. p. 678. 733. 773. 833. 876. 931.)

Aus einem alten pharmaceutischen Kalender; eine pharmaceutische Culturstudie von F. Hellwig. (**134**, 1889. p. 692.)

Laboratoriumsarbeiten aus früherer Zeit. (**134**, 1889. p. 174 u. 346.)

Die Feldapotheke Friedrich des Grossen. (**134**, 1889. p. 492.)

Chemisch-pharmaceutischer Jahresbericht für 1888; erstattet von B. Fischer in **134**, 1889. No. 2, 3, 4, 5, 7, 8 u. 9.

Pharmaceutische Rückschau auf das Jahr 1888 von G. Vulpius in **36**, 1889. No. 1 u. 2.

Digitized by Google

Monatsberichte über die Fortschritte der reinen und angewandten Chemie von B. Fischer. (**134**, 1889. No. 1, 11, 19, 30, 39, 40, 48, 60, 71, 73, 85, 87, 103 u. 104.)

The British Pharmaceutical Conference 1889; Bericht in **134**, 1889. No. 75 u. 76.

Die *62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Heidelberg 1889;* Berichte in **134**, 1889. No. 77 u. 79 und **36**, 1889. No. 39 u. f.

Ueber *Handverkauf von Arzneimitteln unter besonderer Berücksichtigung der Geheimmittel* von Rich. Wehmer. (**134**, 1889. p. 337 u. 345.)

Pharmaceutische Reiseplaudereien von A. Tschirch. (**134**, 1889. No. 83, 84, 86 u. 88.)

Die *bakteriologischen Arbeiten in der Apotheke;* Abhandlung von G. Marpmann. (**19**, 1889. p. 49.)

Ueber die *Stellung der Pharmacie zu Hygiene und Bakteriologie.* Vortrag, gehalten in der Abtheilung Pharmacie der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Heidelberg 1889 von Eduard Ritsert. (**134**, 1889. p. 622.)

Zeit- und Streitfragen der wissenschaftlichen Pharmacie, Vortrag, gehalten in der Generalversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins zu Mainz am 10. September 1889 von G. Vulpius; Referat in **36**, 1889. p. 547.

Gefährliche Missstände im pharmaceutischen Chemikalienhandel (Patent, Marke, Convention); Abhandlung von G. Vulpius. (**36**, 1889. p. 111.)

Zur Aera der „neuen Arzneimittel"; eine Betrachtung am Ausgange des Jahrzehnts von Ed. Ritsert. (**134**, 1889. p. 787.)

Ueber die *Benennung moderner Arzneimittel;* Aufsatz von Bardet. (Nouv. remèdes 1889. p. 225; **134**, 1889. No. 43.)

Zur *Statistik des Arzeneimittelverbrauchs* haben Bourgoin und de Beurmann einen ausserordentlich interessanten Beitrag geliefert in Form einer die Jahre 1876 bis 1885 umfassenden Zusammenstellung der wichtigsten Aenderungen, welche sich in der angedeuteten Richtung in der Centralapotheke der Pariser Hospitäler bemerklich machten. Aus den Mittheilungen ergeben sich zwei unbestreitbare Thatsachen: die allgemeine Aufnahme und Vergrösserung des Gebrauches der Antiseptica und Anästhetica, und diese letzteren beiden sind es, welche der heutigen Therapie i ren Stempel aufdrücken. (**75**, 1888. T. 18. pp. 458 u. 517.)

Unification des poids et mesures employés dans les formules. Utilité d'une pharmacopée internationale; par Ed. Schaer. (**116**, 1889. p. 301 u. 309; **51**, 1889. p. 341.)

Ueber die *Ordination von Arzneimitteln;* von L. Reuter. (**51**, 1889. p. 257.)

Ueber *Sicherung der Dosirung;* Abhandlung von G. Vulpius. Verf. macht den Vorschlag, der Beurtheilung der Vertheilung wegen alle Substanzen der Tab. C. mit rothem Zucker, diejenigen der Tab. B. mit grünem Zucker zu mischen, falls sie in Pulver-

oder Pillenform verordnet werden. Als Färbmittel werden Anilinfarben (z. B. Fuchsin und Malachitgrün) empfohlen. (**36**, 1889. p. 79.)

Die diesem Vorgehen entgegenstehenden Bedenken wurden zum Ausdruck gebracht in **134**, 1889. p. 131.

Weitere Aeusserungen zu demselben Gegenstand finden sich **36**, 1889. p. 104.

Chemische Constitution und physiologische Wirkung. Ein von Dujardin-Beaumetz und Bardet in dieser Richtung aufgestelltes Gesetz unterzieht M. J. Ville einer scharfen Kritik. Nähere Mittheilungen siehe **134**, 1889. p. 690.

Zusammenstellung der Maximaldosen der neueren Arzneimittel.

Name des Arzneimittels.	pro dosi.	pro die.
1. Acetonum	0,5	3,0
2. Acidum cubebicum	1,0	5,0
3. „ hydrobromicum	2,5	6,25
4. „ hydrojodicum	0,3	1,2
5. „ hyperosmicum	0,015	0,05
6. „ picronitricum	0,5	1,5
7. „ sclerotinicum	0,06	0,25
8. Aconitinum crystallis. (Duquesnel)	0,0002	0,0005
9. Aconitinum germanic. (Geiger und Hesse)	0,001	0,002
10. Aconitinum nitric. (Gall.)	0,0002	0,0005
11. Adonidinum	0,006	0,03
12. Aether bromat. (Bromäthyl)	2,0	
13. Agaricinum	0,015	0,05
14. Aloinum	0,25	0,8
15. Amylenhydrat	4,0	8,0
16. Anemoninum	0,03	0,1
17. Anilinum sulfuric.	0,1	0,3
18. Antifebrinum	0,75	3,0
19. Antipyrinum	2,0	8,0
20. Apiol. crystallisat.	1,0	2,0
21. Apocodeïnum	0,03	0,08
22. Arbutinum	1,0	4,0
23. Argentum cyanat.	0,005	0,02
24. „ jodatum	0,02	0,06
25. Arsenicum bromat.	0,01	
26. „ jodatum	0,01	
27. Asparaginum	0,1	0,3
28. Aspidosperminum hydrochloricum	0,003	0,006
29. Baptisinum	0,03	0,1
30. Benzolum	2,0	6,0
31. Berberinum hydrochloricum	0,06	0,24
32. Berberinum sulfuricum	3,0	10,0
33. Boldoglucinum	4,0	12,0
34. Butylchloralhydrat	1,5	6,0
35. Cannabinonum	0,1	0,3
36. Cannabinum tannic.	1,0	2,0
37. Cerium oxalicum	0,3	1,0
38. Chinolinum tartaricum	2,0	6,0
39. Chrysarobinum	0,005	0,015
40. Cicutinum hydrobrom.	0,02	0,06
41. Cocaïnum hydrochloricum	0,1	0,3
42. Coffeïnum Natriobenzoicum. } 43. Coffeïnum Natriosalicylicum }	1,0	4,0
44. Colchicinum	0,003	0,01
45. Colocynthinum	0,4	0,8
46. Coniinum hydrobrom.	0,005	0,03
47. Convallamarinum	0,06	0,3
48. Cotoinum	0,08	0,5
49. Daturinum	0,001	0,003
50. Duboisinum sulfuricum	0,001	0,003
51. Erythrophlaeïn. hydrochloricum	0,01	0,03
52. Ethoxycoffeïnum	0,6	2,0
53. Evonyminum	0,5	1,0
54. Extract. fluid. corticis Andirae inermis	2,0	6,0
55. Extract. fluid. Boldo	1,0	3,0
56. Extract. fluid. Cascara Amarga	4,0	10,0
57. Extract. fluid. Cascara Sagrada	4,0	10,0
58. Extract. fluid. Convallariae	0,5	1,5
59. Extract. fluid. Damianae	5,0	20,0

Digitized by Google

Name des Arzneimittels.	pro dosi.	pro die.
60. Extract. fluid. Grindeliae robustae. .	3,0	20,0
61. Extract. fluid. Hamamelis	10,0	
62. Extract. fluid. Hydrastis Canadensis	2,5	10,0
63. Extract. fluid. Kawa-Kawa	0,65	2,0
64. Extract. fluid. Piscidiae Erythrinae .	5,0	15,0
65. Fuchsinum	0,25	0,5
66. Gelseminum hydrochloricum	0,005	0,015
67. Guajacolum	0,1	0,5
68. Heleninum	0,3	1,0
69. Helleboreïnum . . .	0,03	0,12
70. Homatropinum et salia	0,03	0,24
71. Hydrargyrum carbolicum . .	0,03	0,1
72. „ cyanatum. .	0,03	0,1
73. „ formamidat.	0,03	0,1
74. „ peptonatum	0,03	0,1
75. „ salicylicum	0,03	0,1
76. „ succinicum	0,03	0,1
77. Hydrastinum hydrochloricum	0,1	0,5
78. Hydrochinonum . .	1,0	4,0
79. Hyoscinum hydrobromicum	0,001	0,003
80. Hyoscyaminum sulfuricum	0,001	0,003
81. Hypnonum	0,5	1,5
82. Ichthyolum	1,0	4,0
83. Jodolum	0,2	1,0
84. Iridinum	0,2	0,5

Name des Arzneimittels.	pro dosi.	pro die.
85. Kaïrinum	1,0	4,0
86. Kalium osmicum .	0,015	0,05
87. Mentholum	1,0	5,0
88. Methylalum	4,0	8,0
89. Naphtalinum . . .	1,0	4,0
90. Naphtolum β . . .	1,0	4,0
91. Niccolum bromat.	0,5	1,5
92. Nitroglycerinum .	0,002	0,008
93. Paraldehydum . .	3,0	6,0
94. Partheninum . . .	0,2	1,0
95. Pelletierinum et salia	0,5	5,0
96. Pereirinum hydrochloricum	0,5	2,0
97. Picrotoxinum . . .	0,006	0,2
98. Piperinum	0,6	1,2
99 Podophyllotoxinum	0,02	0,06
100. Propylaminum . .	3,0	10,0
101. Pyrogallolum . . .	0,06	0,3
102. Resorcinum	3,0	10,0
103. Salicinum	2,0	10,0
104. Salolum	2,0	10,0
105. Solaninum	0,1	0,5
106. Sparteïnum sulfuricum.	0,03	0,1
107. Strophanthinum. .	0,0005	0,003
108. Sulfonalum	4,0	8,0
109. Terpinolum	0,3	1,0
110. Terpinum	0,3	1,0
111. Thallinum sulfuric.	0,5	1,5
112. „ tartaric.	0,5	1,5
113. Tinctura Strophanthi (1 : 20)	1,0	4,0
114. Tribromallylum . .	0,7	
115. Urethanum	5,0	
116. Xylolum	2,0	

Maximaldosen für subcutane Injectionen.

Name des Arzneimittels.	pro dosi.	pro die.
1. Antipyrinum	2,0	—
2. Apomorphinum hydrochloricum	0,01	—
3. Cocaïnum hydrochloric. (nach Einigen aber nicht mehr als . . 0,03)	0,1	—
4. Curare	0,002	0,006
5. Extract. Secalis cornuti	0,1	0,5
6. Morphinum sulfuricum	0,01	0,03
7. Pilocarpinum hydrochloricum	0,04	
8. Strychninum sulfuric.	0,001	0,005

(**36**. 1889. p. 397.)

Maximaldosen einiger mehr oder weniger toxisch wirkenden Arzneimittel. (**75**, 1889. T. 19. p. 581; **92**, 1889. p. 278; **133**, 1889. p. 281; **99**, 1889. p 384; **19**, 1889. p. 762; **51**, 1889. p. 162.)

Die *höchsten Gaben der officinellen und nicht officinellen Arzneien;* von Chr. Mrasek. (**99**, 1889. p. 853.)

Ein *Verzeichniss der Mittel-Dosen, welche bei Anfertigung thierärztlicher Verordnungen* als Richtschnur dienen können, findet

Digitized by Google

sich **36**, 1889. p. 92; **133**, 1889. p. 168; **99**, 1889. p. 123; **92**, 1889. p. 88.

Elementaranalyse. Die *Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit;* von M. von Nencki. (**51**, 1889. p. 297.)

Dudley empfiehlt die Verbrennungen im Platinrohr und im Sauerstoffstrom auszuführen, sowie an Stelle von Kupferoxyd Mangansuperoxyd zu benutzen. (**24**, 1888. 3173).

Zur *Elementaranalyse flüchtiger Flüssigkeiten im Sauerstoffstrome* macht E. Reichardt folgenden Vorschlag: Entsprechend dem einzuschiebenden Platinschiffchen wird eine hineinpassende Glasröhre unten zugeschmolzen und oben abgerundet, um einen kleinen Kork nöthigenfalls zum Schliessen verwenden zu können. Das Röhrchen wird sodann zur Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt, in passendem Gefässe aufrecht gestellt, gewogen und sodann die Flüssigkeit zugefügt und das Gewicht bestimmt. Hierauf wird das Gläschen noch mit Kupferoxyd angefüllt und kann, nöthigenfalls verkorkt, auch aufbewahrt werden. Bei der Analyse wird das dann geöffnete Gläschen in das Platinschiffchen gelegt, welches etwas Kupferoxyd am Boden enthält, um beziehentlich das Anschmelzen zu vermeiden. Man legt die Oeffnung des Gläschens nach vorn oder hinten und beginnt nun sehr vorsichtig die Verbrennung wie gewöhnlich. (**19**, 1889. p. 640.)

Soldaini'sches Reagens. Striegler empfiehlt 12,77 g Kupfersulfat zu lösen, mit Natronlauge zu fällen, auszuwaschen, mit 597,7 g Kaliumbicarbonat und 2000 cc Wasser 1½ Stunde lang zu kochen und auf 2 Liter aufzufüllen. Auch kann das basische Kupfercarbonat mit Kaliumbicarbonat und Wasser wie oben behandelt und nach Auskrystallisiren des überschüssigen Bicarbonats noch weiter Kaliumcarbonat zugesetzt werden. — Scheller lässt 15,8 g Kupfersulfat und 7,2 g Aetzkali, jedes zu 100 cc lösen, mischt beide Lösungen, trägt in 1700 cc einer Lösung von 594,0 Kaliumbicarbonat in Wasser ein, erhitzt eine Stunde lang im Dampfbad und füllt nach dem Erkalten auf 2000 cc auf. In 1 cc des Reagens sind 2 mg Kupfer vorhanden. Man kann auch 15,8 g Kupfersulfat direct in die heisse Lösung von 594,9 g Kaliumbicarbonat eintragen, 15 Minuten im Dampfbad erhitzen, nach dem Erkalten auf 2000 cc auffüllen. (**38**, 1889. Rep. p. 260, 261; **36**, 1889. p. 695).

Incompatibilität einiger Antiseptica. Folgende häufiger gebrauchte Antiseptica wirken zersetzend auf einander ein, so dass eine gleichzeitige Anwendung der paarweise zusammengestellten Antiseptica unzulässig ist. Sublimat und Jod; — Sublimat und Seife; — Carbolsäure und Jod; — Carbolsäure und Kaliumpermanganat; — Jod und Seife; — Salicylsäure und Seife; — Salicylsäure und Kaliumpermanganat; — Kaliumpermanganat und Oel; — Seife und Glycerin. (**75**, 1889. XIX. S. 24; **19**, 1889. p. 283.)

Digitized by Google

Ueber die *antiseptische Wirkung flüchtiger Stoffe bei höherer Temperatur;* Abhandlung von G. Marpmann. (**36**, 1889. p. 487.)

Bolus als steriler Körper; von Th. Schneider. Erhitzt man den Bolus sammt den zu seiner Aufnahme bestimmten Glasgefässen in einem eisernen oder kupfernen Kessel bei eingestelltem Thermometer auf 200 bis 300 ° C., so genügt diese Temperatur, um alles Organische zu zerstören. Füllt man nun die Glasgefässe mit dem heissen Bolus, schliesst sie mit eingeschliffenem Glasstöpsel und taucht sie in die heisse Bolusmasse oder in heisse Sublimatlösung, so hat man eine absolut und constant sterilisirte Substanz, die Berücksichtigung verdient. Der sterilisirte Bolus absorbirt etwas mehr als sein eigenes Gewicht Wasser oder Oel, lässt sich noch bei 250 ° C. in jedem Verhältniss mit Sublimat, bei 180 ° C. mit Carbolsäure, bei 100 ° C. mit Wasser mischen und auf der andern Seite auch unter den Gefrierpunkt abkühlen; Eigenschaften, welche ihn nach verschiedenen Richtungen hin empfehlen. Ganz abgesehen von der rein medicinischen Anwendung, dient der sterilisirte Bolus als sicherer Luftabschluss und Aufbewahrungsmittel für sterilisirte Gegenstände. (**44**, 1889. p. 297; **36**, 1889. p. 359.)

Zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes von Körpern, welche leichter als Wasser sind,* empfiehlt L. Matthiessen folgendes Verfahren. Man nehme einen guten, feinen, nicht brüchigen Weinkork, befestige ihn an einen dünnen, genügend steifen Messingdraht, der in ein kleines Stativ eingeklemmt ist. Auf die Waagschale setze man ein Kochglas von etwa 8 cm Höhe und 4 cm Weite mit destillirtem Wasser gefüllt und tauche den Kork, nachdem man sein Gewicht p bestimmt hat, in dasselbe ein. Ist p_1 das Gewicht des Gefässes mit Wasser vor, p_2 das Gewicht nach dem Eintauchen, so ist das gesuchte specifische Gewicht:

$$S = \frac{p}{p_2 - p_1}$$

Will man das specifische Gewicht des luftfreien Korkes bestimmen, so hat man natürlich nach der ersten Wägung p den Kork unter Wasser in die Glocke einer Luftpumpe zu setzen, bis keine Luftblasen mehr entweichen. Aehnlich ist das Verfahren bei Bimstein. (**134**, 1889. p. 683.)

Bestimmung des specifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen nach W. Retgers. Mit Hülfe eines Gemisches von Jodmethylen und Benzol werden die schwersten (von Mutterlauge-Einschlüssen freien) Krystalle herausgesucht und in eine Mischung von Jodmethylen und Benzol gebracht, der so viel des einen oder des anderen Bestandtheils zugesetzt wird, bis die Krystalle schweben. Hierauf wird das specifische Gewicht dieser Mischung bestimmt. (Zeitschr. phys. Chem. III. 289; **24**, 1889. Ref. 283.)

Ueber die *specifischen Gewichte von wässerigen Lösungen* hat G. Th. Gerlach eine neue umfangreiche Arbeit veröffentlicht. (**125**, 1889. p. 467; **36**, 1889. p. 760.)

Digitized by Google

Einige *Versuche über das Kriechen von Lösungen* von J. Monckman. (**100**, 1889. p. 216; **36**, 1889. p. 436.)

Ueber *Krystallwachsthum durch Dialyse und Elektrolyse* von E. Masing. (**133**, 1889. p. 753.)

Zur *Bestimmung der Asche* von G. Kassner. Verf. tritt nochmals für die Zweckmässigkeit der von ihm gemachten Vorschläge (s. Jahresber. 1888. p. 136) ein und empfiehlt aufs Neue den Zusatz von metallischem Silberpulver oder Eisenoxyd sowie Kupferoxyd. (**134**, 1889. p. 266.)

Abgekürzte Methode zur Bestimmung des Kalis in Aschen. Nach M. Kretzschmar löst man 5 g Substanz in Salzsäure, oxydirt durch wenig Salpetersäure, fällt mit Chlorbaryum, darauf noch heiss mit Ammon und kohlensaurem Ammon und dampft zur Trockne ab. Darauf rührt man mit Wasser an, filtrirt jetzt erst und bringt das Filtrat auf 500 cc, wovon man 50 bis 100 cc zur Alkalienbestimmung verwendet. Ist viel Magnesia vorhanden, so muss die Lösung erst mit Oxalsäure eingedampft, geglüht und nun erst filtrirt werden. (**38**, 1888. p. 418; **125**, 1889. p. 95; **36**, 1889. p. 242.)

Schmelzpunktbestimmungen. Ein neues Verfahren zur Bestimmung des *Schmelzpunktes der Fette* ist von B. Kohlmann angegeben. Derselbe geht von der Annahme aus, dass der Schmelzpunkt eines Fettes nicht die Temperatur ist, bei welcher es das Maximum der Durchsichtigkeit besitzt, sondern diejenige, in welcher die einzelnen Theilchen des Fettes ihre Kohäsion soweit verlieren, dass ein geringer Druck genügt, um dieselben aus ihrer Lage zu bringen. Er zieht das zu bestimmende Fett in dünnwandigen, 1 mm im Durchmesser weiten und 6—8 cm langen Glasröhrchen auf, lässt das Fett in denselben erkalten und verschliesst das eine untere Ende des Glasröhrchens mit Siegellack. Durch das offene Ende des Röhrchens wird ein etwa 2 mm langes Stückchen Platindraht in das Fett hineingesteckt und das Ganze dann in ein Luftbad in der Weise gebracht, dass die Stelle des Glasröhrchens, an welcher sich das Platinstäbchen befindet, direkt neben der Kugel des Quecksilberthermometers zu stehen kommt. Wird nun das Luftbad von unten geheizt, so schmilzt das Fett von unten nach oben fortschreitend. Kommt die Schmelztemperatur in die Höhe, in welcher sich das Platinstäbchen befindet, so sinkt dasselbe unter und dieses ist nach Kohlmann der Punkt, an welchem der Stand des Thermometers den richtigen Schmelzpunkt anzeigt. Das Luftbad besteht in einem Glascylinder, der auf einem mit Wasser zum Theil gefüllten Blechgefässe, das von unten geheizt wird, ruht. Das Schmelzröhrchen wird in einer Korkscheibe befestigt, auf den Boden des Glascylinders gestellt, während das Thermometer in einer denselben verschliessenden Korkplatte hängt. (**19**, 1889. p. 828; **134**, 1889. p. 616; **36**, 1889. p. 730.)

Zur *Ausführung von Schmelzpunktbestimmungen fester, gepulverter und getrockneter Körper* giebt E. Ritsert folgendes Ver-

Digitized by Google

fahren an: Ein Rundkölbchen von 50 bis 60 cc Inhalt füllt man bis zur Hälfte mit concentrirter reiner Schwefelsäure an; in diese taucht man ein bis zu 360 ° anzeigendes Thermometer ein, welches durch einen mit einem Ausschnitt versehenen Gummistopfen in dem Halse des Kölbchens befestigt ist. Die Substanz, von welcher der Schmelzpunkt bestimmt werden soll, wird gepulvert und getrocknet, einige Millimeter hoch in ein kleines Kapillarröhrchen von etwa 2 cm Länge gefüllt, dann drückt man dieses Röhrchen so an das untere Ende des Thermometers an, dass es, seiner ganzen Länge nach mit Schwefelsäure befeuchtet, an dem Thermometer haften bleibt. Diese Kapillarattraction wirkt so stark, dass auch beim Eintauchen bis zur Hälfte oder zwei Dritteln des Röhrchens dasselbe nicht losgeschwemmt wird. Hat man in dieser Weise das Thermometer in das an einem Stativ befestigte Kölbchen gebracht, so erwärmt man allmählich unter immerwährendem Hin- und Herbewegen der Flamme und steigert namentlich dann die Temperatur sehr langsam — von $^1/_8$ zu $^1/_2$ ° —, wenn dieselbe den Schmelzpunkt des betreffenden Körpers bald erreicht hat. Der Schmelzpunkt ist erreicht, sobald sich an einer Stelle im Schmelzröhrchen Tröpfchen zeigen. Wird diese Temperatur einige Zeit beibehalten, so wird der Körper in seiner ganzen Masse schmelzen, wenn er rein ist; bedarf es jedoch einer Temperatursteigerung, um den festen Körper zu einer gleichmässigen Flüssigkeit zu schmelzen, so kann man überzeugt sein, ein Gemisch mehrerer Körper vor sich zu haben. Der hauptsächlichste Vortheil dieser Methode liegt in der Verwendung sehr leichter, dünnwandiger Kapillarröhrchen, welche ohne Hülfe eines Gummibandes von selbst an dem Thermometer haften bleiben und ferner vermöge ihrer dünnen Wandung die Wärme rascher einwirken lassen, als die dickwandigen Gläschen. Solche Kapillarröhrchen erhält man durch Ausziehen von dünnwandigen Reagirgläschen, Glasröhren erfüllen kaum den Zweck. Um aus einem Reagirröhrchen möglichst viele solcher Röhrchen herzustellen, schmilzt man an das untere Ende ein Stück Glasstab oder Glasrohr als Handhabe an, erwärmt dann das Reagirröhrchen etwa 1 cm vom Ende entfernt unter fortwährendem Umdrehen über einer Gasflamme und zieht dann zu einem dünnen Faden (Stopfnadeldicke) aus. Ein Reagirgläschen lässt sich fünf- bis siebenmal ausziehen. Die Glasfäden theilt man in kleine Stückchen von 2 bis 3 cm Länge, schmilzt das eine Ende zu und hat so einen Vorrath für viele Bestimmungen. (**134**, 1889. p. 551; **19**, 1889. p. 899; **36**, 1889. p. 731.)

Ueber die *genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen* hat Landolt Versuche angestelt, welche zu folgenden Ergebnissen führten: 1. Die Methode des Schmelzens oder Erstarrenlassens grösserer Mengen Substanz mit direct in dieselbe eingetauchtem Thermometer liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muss als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierfür ist aber stets die Anwen-

Digitized by Google

dung von 20 g des Körpers nöthig; bei Benutzung grösserer Quantitäten lässt sich im Allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln. — 2. Die Schmelzpunktbestimmungen mittelst der Kapillarröhrchen verschiedener Form können unter einander erheblich abweichen; bisweilen stimmen dieselben mit dem richtigen Werthe überein, meist aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen. — 3. Die elektrische Methode (Erwärmen eines mit der Substanz überzogenen Platindrahtes in einem Quecksilberbade, bis durch Abschmelzen Contact der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird, der eine Klingel zum Ertönen bringt) giebt ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte. (**100**, 1889. p. 439.)

Prüfung des Glases auf Alkalinität. Dass das Glas an wässerige Flüssigkeiten mehr oder weniger Alkali abzugeben im Stande ist, wurde wiederholt ziffernmässig festgestellt. F. Mylius nennt diese Erscheinung „Hygroscopicität des Glases" und veranschaulicht die Wirkung des Wassers auf das Glas durch folgende Formel: $Na_2O . (SiO_2)x + H_2O = 2 NaOH + xSiO_2$. Dass das Glas thatsächlich die Neigung hat, Wasser aufzunehmen, dass also der Ausdruck „Hygroscopicität" berechtigt ist, ergiebt sich aus dem Umstande, dass dasselbe sogar dem gewöhnlichen Handelsäther Wasser zu entziehen vermag unter Bildung von freiem Alkali. Mylius beschreibt folgenden Versuch, welcher geeignet ist, zur Untersuchung einer Glassorte auf ihre Hygroscopicität zu dienen: Das Glas wird mit Wasser, Alkohol, dann mit Aether gereinigt, mit einer Lösung von 0,1 Jodeosin in 100 cc käuflichen Aethers angefüllt und 24 Stunden bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit wird die Lösung ausgegossen und mit Aether nachgespült. Je nach der grösseren oder geringeren Angreifbarkeit der Glassorte ist das Glas innen mit einer mehr oder weniger starken purpurrothen Schicht bekleidet. Die Erklärung dafür ist die, dass das Alkali, welches aus der Glasmasse ausgetreten ist, mit dem im Aether gelösten Eosin das durch seine Färbung ausgezeichnete, in Aether unlösliche Eosinalkalisalz giebt, welches der inneren Glaswandung anhaftet. Schlechte Glassorten geben diese Reaction sogleich, bessere erst nach einigen Stunden. — Wird ein Glasrohr der Electrolyse unterworfen, so nimmt die Oberfläche, welche mit der Anode in Verbindung stand, keinen Farbstoff aus der Eosinlösung auf, da in der electrolytisch erzeugten Kieselsäureschicht die Alkalien fehlen. Dagegen färbt sich die Oberfläche, welche mit der Kathode verbunden war, bei der Prüfung stark roth, was dafür spricht, dass in dieser Schicht der Gehalt an Alkali während der Electrolyse zunimmt. — Durch die Eosinreaction kann man ferner den Nachweis führen, dass dem schlechtesten Glase auch ohne Electrolyse eine völlig widerstandsfähige Oberfläche gegeben werden kann. Eine mehrtägige Behandlung alkalireicher Glasröhren mit kaltem Wasser lässt auf dem Glase eine

Digitized by Google

ausgelaugte, für Wasser durchlässige Schicht entstehen, welche beim Erhitzen auf 300 bis 400 ° unter Gewichtsverlust undurchdringlich wird und das Glas vor dem Angriff des Wassers dauernd schützt. Die Eosinlösung erzeugt damit auch bei monatelanger Berührung keine Färbung, während das ursprüngliche oder nur auf 100° erhitzte Rohr schon nach wenigen Stunden eine starke Rothfärbung annimmt. (**24**, 1889. p. 310; **19**, 1889. p. 369; **133**, 1889. p. 218; **36**, 1889. p. 193 u. 704.)

Löslichkeit von Glas in Wasser. Die sehr eingehenden Untersuchungen von F. Mylius und F. Foerster führten zu folgenden Ergebnissen, welche zum Theil schon früher bekannte Thatsachen bestätigen: 1. Wasserglas zersetzt sich mit Wasser in freies Alkali und Kieselsäure, von welcher ein Theil je nach Zeit, Concentration und Temperatur durch das Alkali hydratisirt und dadurch gelöst wird. 2. Die Kaligläser sind bei weitem löslicher als die Natrongläser; die Unterschiede verschwinden aber in dem Maasse, als die Gläser reicher an Kalk werden. 3. Natron und Kali werden im Glase sowohl durch die Kieselsäure wie durch den Kalk gebunden. Die Widerstandsfähigkeit von Glas gegen Wasser wird durch das Vorhandensein von Doppelsilikaten von Kalk und Natron oder Kali bedingt. 4. In heissem Wasser sind von allen bekannten Glassorten die bleihaltigen Flintgläser am wenigsten löslich. 5. Die relative Angreifbarkeit der Gläser durch heisses Wasser ist von derjenigen durch kaltes Wasser verschieden. (**24**, 1889. p. 1092; **19**, 1889. p. 651; **134**, 1889. p. 415; **92**, 1889. p. 456.)

Ueber das *Verhalten des Glases zu alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten* von R. Weber. Man kann sich über die Güte des Glases annähernd unterrichten, wenn man dasselbe auf Glasstäbchen über eine mit rauchender Salzsäure gefüllte Schaale legt, das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt und 24 Stunden stehen lässt. Darauf lässt man das Glas an staubfreier Luft trocknen und beobachtet, ob es durch die Salzsäuredämpfe angegriffen worden ist. Ist dieses in erheblicher Weise der Fall, so ist das geprüfte Glas als ein durchaus minderwerthiges anzusehen. — Eine andere Prüfung, besonders auf Aetherwiderstandsfähigkeit besteht darin, dass man in die nicht ausgespülten trockenen Gläser gewöhnlichen, besser noch mit Wasser geschüttelten Aether giesst. Schlechte Gläser zeigen hierbei sofort Krystallbeschläge. — Bei beiden Prüfungsversuchen empfiehlt es sich, einen gleichen Versuch mit einer anerkannt guten Glassorte anzustellen. Als geeignetstes Verhältniss für Glasmischungen bezeichnet Weber das folgende: 1 Kalk, 1 Alkali (Natron oder Kali), 6 Kieselsäure. (**134**, 1889. p. 471; **36**, 1889. p. 705.)

Ueber die *Einwirkung von Chloralhydrat auf Glas.* L. Reuter machte die Beobachtung, dass Chloralhydrat, welches längere Zeit in einem blauen Glase aufbewahrt gewesen war, in den der Wandung des Glases zunächst liegenden Partien intensiv blau gefärbt war. Die Untersuchung der blauen Farbe ergab Spuren

Digitized by Google

von Nickel, welches jedenfalls aus der zur Herstellung des blauen Glases verwendeten Smalte herstammt; das durch Auflösen und Filtriren vom Farbstoff befreite Chloralhydrat erwies sich vorschriftsmässig, nur schied sich beim Auflösen in Aetherweingeist eine minimale Menge eines flockigen weissen Niederschlages ab, der als Formiat erkannt wurde. Da bekanntlich Chloralhydrat durch Alkalien in Formiat und Chloroform zersetzt wird, so ist anzunehmen, dass im vorliegenden Falle eine wechselseitige Einwirkung von Chloralhydrat und Glasbestandtheilen stattgefunden hat. Aufgabe weiterer Beobachtungen wird sein, zu ermitteln, wie sich weisse und anders als blau gefärbte Gläser zu Chloralhydrat verhalten. (**36**, 1889. p. 477; **19**, 1889. p. 799; **101**, 1889. p. 242.)

A. Ziegler macht darauf aufmerksam, dass *Kieselfluorwasserstoffsäure* nicht indifferent gegen Glas ist — wenigstens nicht die Säure vom spec. Gew. 1,06 —, obgleich in den Lehrbüchern das Gegentheil angegeben ist. Ein ursprünglich nahezu ohne Rückstand sich verflüchtigendes Präparat gab nach etwa 8tägigem Stehen in einer Glasflasche einen nicht unbeträchtlichen Abdampfrückstand. Die Einwirkung der Säure auf das Glas zeigt sich, wie jeder Praktiker bestätigen wird, schon äusserlich: Die Standgefässe werden aussen rauh und unansehnlich und lassen auch inwendig angegriffene Stellen erkennen. Verf. empfiehlt die Aufbewahrung der Kieselfluorwasserstoffsäure in Hartgummiflaschen. (**38**, 1889. No. 27; **36**, 1889. p. 376; **134**, 1889. p. 350.)

Ueber Arsengehalt des Glases und der Alkalien s. unter Arsen.

Wägen der Tropfen in der Rezeptur. H. Hager fordert, kleine und kleinste Flüssigkeitsmengen immer nur zu wägen und dazu kleine Balkenwaagen zu benutzen, welche anstatt der einen Hornschale kleine Bechergläschen führen, in welche die zu wägende Flüssigkeit eingetröpfelt, nach Gewicht bestimmt und mit irgend einem anderen Zusatze zur Arznei wieder ausgespült wird. Hat der Arzt eine Anzahl Tropfen vorgeschrieben, so zählt man dieselben unter Eintropfen in das Bechergläschen ab, um ihr Gewicht zu bestimmen und dieses auf dem Rezepte zu notiren, theils in Rücksicht auf eine Reïteratur, theils wegen Taxirung. (**134**, 1889. p. 420; **36**, 1889. p. 518.)

Bedenken gegen eine derartige Neuerung äussert R. Seybold in **134**, 1889. p. 507.

Eine *Anleitung zur Vornahme von Sterilisirungen* unter Anwendung von Chemikalien sowie feuchter und trockener Hitze nebst Beschreibung und Abbildung der hierzu benöthigten Apparate findet sich **134**, 1889. p. 159.

Zur *Herstellung sterilisirter Injectionen* empfiehlt Fridolin nachfolgendes Verfahren: Als Lösungsmittel wird eine Kochsalzlösung von 1 g NaCl in 5 l dest. Wasser benutzt. Diese Lösung wird zunächst gekocht; nach dem Erkalten löst man das betreffende Alkaloïd oder Extract in ihr auf, filtrirt durch (Dampf

Digitized by Google

von 100 ° sterilisirtes Filter und füllt das Filtrat in vorher sterilisirte Glasröhrchen ein. Die letztern haben etwa 0,8 cm lichten Durchmesser und 10 cm Länge. Eine Flüssigkeitsmenge von 1 cc füllt das Röhrchen nur zur Hälfte an. Nach der Füllung wird das offene Ende ausgezogen und zugeschmolzen. Hierauf sterilisirt man die Gläschen dadurch, dass man sie an acht aufeinander folgenden Tagen je 3 Stunden lang im Luftbade auf etwa 55 ° C. bringt (Tyndall's discontinuirliche Sterilisation) und bringt in der Mitte des Röhrchens einen feinen Pfeilstrich an. Beim Gebrauche kann dasselbe leicht in zwei Hälften zerbrochen und die Spritze bequem gefüllt werden. (**133**, 1889. p. 97; **134**, 1889. p. 160.)

Sterilisirte Injectionsflüssigkeiten von Bernatzik befinden sich in ähnlichen Glaskügelchen, wie die von Friedländer gefertigten und wie die Ampoules von Limousin. Als bemerkenswerthe Neuerung daran ist hervorzuheben, dass die Glaskugeln an einer Stelle abgeplattet sind, wodurch ein Herunterrollen vom Tisch verhindert und ein besseres Haften der (kreisrunden) Etiketten ermöglicht ist. Ferner befindet sich der Pfeilstrich für das Abbrechen der Spitze nicht an deren Ende, sondern dort, wo die Glaskugel in die dünne Röhre übergeht. Hierdurch scheint das Füllen der Spritze erleichtert zu sein. (**36**, 1889. p. 109.)

Ueber *sterilisirte und nicht sterilisirte Injectionen, welche in Glasröhrchen dispensirt sind;* Abhandlung von G. Marpmann. (**36**, 1889. p. 428; **101**, 1889. p. 220.)

Ein *Wasserdampf-Sterilisirungsapparat* von F. Ostwald, welcher vor ähnlichen Apparaten den Vorzug besitzt, dass nahezu kein Dampf in das Zimmer tritt, und dass er durch einfaches Umstellen eines Ventils in einen Trockenschrank umgewandelt werden kann, findet sich beschrieben **117**, 1888. S. 1066 und **14**, 1889. S. 30.

Zum *Pressen von Niederschlägen* empfiehlt Kottmayer folgendes Verfahren: Der Pressbeutel mit dem schlammigen Niederschlag wird nochmals mit einem Tuch umgeben, dann auf den Boden der Pressschale eine Schicht trockener Sägespäne gegeben, der eingehüllte Pressbeutel daraufgesetzt, allseitig mit feinen trockenen Sägespänen umgeben, die Presse geschlossen und angezogen. War das Verhältniss zwischen dem abpressbaren Wassergehalt des Niederschlages und der Menge der Sägespäne richtig getroffen, so ist der Niederschlag schon beim ersten Male binnen wenigen Minuten zu einem bröckeligen Kuchen gepresst. (**36**, 1889. p. 766; **92**, 1889. p. 889.)

Zum *Reinigen von Flaschen* empfiehlt A. Goldammer die Verwendung von Schwefelsäure. Eine praktische Anleitung findet sich **36**, 1889. p. 714.

Zur *Verhinderung des Stossens bei Destillationen* schlägt Parkill vor, den Boden des betr. Glasgefässes inwendig rauh zu machen. Er erreicht dies dadurch, dass er in die Gefässe Fluorwasserstoffsäure hineingiesst und dieselbe darin so lange stehen

Digitized by Google

lässt, bis der Boden genügend rauh geworden ist. Selbst heftiges Stossen soll bei in dieser Art vorgerichteten Gefässen verhindert werden. Nach langer Zeit des Gebrauches ist eine abermalige Aetzung nothwendig. (**36**, 1889. p. 378; **101**, 1889. p. 146.)

Einen *Chlorentwickelungsapparat* für continuirliche Darstellung dieses Gases, welcher vor der Anwendung Kipp'scher Apparate mit Chlorkalkwürfelfüllung entschiedene Vortheile voraus hat, beschreibt A. Vosmaer. (**125**, 1888. p. 638; **36**, 1889. p. 30.)

Einen einfachen *Apparat zur Chlorwasserbereitung* beschreibt K. Imendörffer. (**134**, 1889. p. 594.)

Einen *Apparat zur Bereitung von Schwefelwasserstoff* hat P. Chautemille zusammengestellt. (Bull. soc. chim. 1888. p. 175; **36**, 1889. p. 12.)

Dem bekannten *Mohr'schen Kohlensäure-Entwickelungsapparate* gab W. Hanke eine in **38**, 1889. p. 358 und **36**, 1889. p. 552 wiedergegebene Form.

Ein neuer *Apparat zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen* ist beschrieben und abgebildet in **134**, 1889. p. 730.

Abänderungen an den in neuester Zeit vielfach veränderten resp. verbesserten (als Drechsel'sche Flaschen bekannten) *Wasch- und Trockenflaschen* schlagen Pollak und Wilde vor. (**38**, 1888. 1316; **36**, 1889. p. 30.)

Eine von G. Barthel construirte *Benzinlampe* kann vermittelst eines in einem kleinen Kasten befindlichen selbstthätig wirkenden Blasebalges bald als Bunsenbrenner, bald als Gebläseflamme verwendet werden; die dabei erzeugte Hitze ist so gross, dass Kupferdraht darin geschmolzen werden kann. Die Einrichtung des Apparates ist folgende: Der Fuss der Lampe ist hohl und mit Benzin gefüllt. Der Strom des Gebläses wird in zweckmässiger Weise über dem Benzin weg durch den Schornstein der Lampe geführt. Durch den Luftstrom wird ein rasches Verdunsten des Benzins bewirkt, die Dämpfe desselben werden mit Luft gemischt durch den Schornstein gerissen und erzeugen, an der Oeffnung angezündet, die grosse Hitze. Durch eine Schraube ist der Luftzutritt zu reguliren und demnach auch die Hitze der Flamme. Der Blasebalg, in welchem die treibende Kraft ein starker Elektromagnet ist, functionirt sehr schön. (**134**, 1889. p. 581; **36**, 1889. p. 267; **92**, 1889. p. 261.)

Einen *einfachen Gebläseapparat* beschreibt B. Schulz. Derselbe besteht aus einer zum Theil mit Spiritus gefüllten Flasche, einer einfachen Spirituslampe und einem Gebläse mit Metallwinkel, dessen in die Flasche reichendes Ende durch eine Längs-Scheidewand in zwei Hälften getheilt ist, also der Einrichtung an einer Spritzflasche entspricht. (**36**, 1889. p. 676.)

Ueber ein *einfaches Wassergebläse* (von C. Gerhardt-Bonn) berichtet M. Bömer. (**125**, 1889. p. 390; **134**, 1889. p. 473.)

Ein zweckmässiger *Extractionsapparat* wurde von F. A. Flückiger construirt. Beschreibung und Abbildung in **19**, 1889. p. 162.

Digitized by Google

Der *Extractionsapparat* von G. Barthel ist beschrieben und abgebildet in **134**, 1889. p. 259; **124**, 1889. p. 252; **92**, 1889. p. 261.

Zur *Extraction von Substanzen* mit kaltem Aether empfiehlt P. N. Rackow an Stelle der mehrfach benutzten complicirteren Apparate eine einfache Vorrichtung, welche beschrieben und abgebildet ist in **38**, 1889. p. 94; **36**, 1889. p. 385.

Soxhlet's Extractionsapparat. Da Korke selbst nach längerem Auslaugen mit Alkohol bei fortgesetzten Extractionen mit Aether an diesen noch lösliche Stoffe abgeben, so verbesserte F. M. Horn den bekannten *Soxhlet'schen Extractionsapparat* in der Weise, dass er alle Korkverbindungen ausschloss und die Verbindung des Recipienten mit dem Extractor und die dieses mit dem Kühler durch Glasschliffe bewerkstelligte. Dieser Apparat findet sich abgebildet und beschrieben in **126**, 1889. S. 33.

Abdampfapparat, welcher für ganz kleine Gefässe die Anwendung von Oberhitze gestattet, beschreibt W. Hempel. (**24**, 1889. p. 2479; **36**, 1889. p. 762.)

Als *Ersatz des Chlorcalciumrohrs bei Elementaranalysen* zur Absorption des Wassers beschreibt J. Preuser einen Apparat, bei welchem Schwefelsäure und glasige Phosphorsäure als Absorptionsmittel angewendet werden und welcher für eine grössere Anzahl von Analysen ohne Neubeschickung verwendbar sein soll. (**125**, 1889. p. 322; **36**, 1889. p. 550; **134**, 1889. p. 354.)

Einen *Apparat zum Arbeiten mit Flusssäure* beschreibt C. Andersch. (**38**, XI. p. 1475; **36**, 1889. p. 442.)

Eine *neue Form eines Exsiccators* empfiehlt R. Frühling. Derselbe besteht aus einem cylindrischen, starkwandigen, mit aufgeschliffenem Deckel versehenen Glasgefäss, welches einige Centimeter oberhalb des Bodens eine Einschnürung besitzt, auf welcher eine durchlöcherte Porzellanplatte Platz findet. In den unteren Theil des Gefässes füllt man die wasserentziehenden Substanzen, die zu trocknenden Körper werden in kleinen Schälchen auf der durchlochten Porzellanplatte aufgestellt. (**126**, 1888. p. 629; **36**, 1889. p. 13.)

Einen *electrischen Signalapparat zum Anzeigen des Kohlensäuregehalts der Luft* hat Emmerich in Gemeinschaft mit E. Martini-München angefertigt. (**36**, 1889. p. 217.)

Der *Destillationsapparat für Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl* wird von dem Erfinder der Methode selbst in einer besonderen Form empfohlen; durch die Anordnung des Apparates wird dem Ueberspritzen alkalischer Flüssigkeitstheilchen in den Kühler resp. die Vorlage vorgebeugt und der sonst schwer vermeidbare höhere Stickstoff-Befund hierdurch ausgeschlossen. (**38**, 1888. Rep. p. 238; **36**, 1889. p. 12.)

Einen *automatischen Apparat zur Regulirung der Kochdauer von Flüssigkeiten* beschreibt F. Bauer. (**38**, 1889. p. 432; **36**, 1889. p. 552.)

Digitized by Google

Zur *automatischen Unterbrechung des Abdampfens* empfiehlt Ray eine Vorrichtung. (**99**, 1889. p. 1001.)

Ein einfaches *Luftbad für die Destillirkolben* wird von W. Brühl beschrieben. (**24**, 1889. p. 3339; **36**, 1889. p. 442.)

Einen *Lufttrockenschrank,* welcher an allen Stellen im Innern dieselbe Temperatur haben soll, sowie ein *Glühgestell für Tiegel* beschreibt A. Beutell. (**126**, 1889. p. 6.)

Einen *säurefesten Trockenschrank,* dessen innerer Kasten ganz aus Porzellan besteht, beschreibt W. Thörner. (**126**, 1889. p. 511.)

Ein *Trocken- und Wägeglas für Papierfilter* wird von C. Reinhardt beschrieben und ist abgebildet in **126**, 1889. p. 61; **134**, 1889. p. 167; **36**, 1889. p. 442.)

Ein *neuer Kühlapparat,* welcher die Vorzüge eines Liebig'schen Kühlers, gekühlter Vorlage und Florentiner Flasche vereinigen soll, findet sich beschrieben von C. Schlarb. (**38**, 1889. p. 3; **36**, 1889. p. 385.)

Einen *Trockenschrank* und ein *Sandbad,* welche beide gegenüber den von V. Meyer früher angegebenen Vorrichtungen (**24**, XVIII. p. 2993) im Prinzip nichts Neues bieten, beschreibt P. Rackow. (**36**, 1889. p. 385.)

Einen *Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum* resp. eine Vorrichtung, um das Destillat in getrennten Fractionen auffangen zu können, ohne den Druck zu ändern, beschreibt W. Brühl. (**24**, XXI. p. 3339; **36**, 1889. p. 442.)

Einen *Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum,* welcher gestattet, die Vorlage zu wechseln, und vor anderen ähnlichen für gleichen Zweck construirten Apparaten den Vortheil der grösseren Einfachheit besitzt, beschreibt B. Newbury (Amer. chem. Journ. 1888. p. 362; **36**, 1889. p. 30.)

Eine von P. Rackow beschriebene *Vorrichtung, um bei Arbeiten mit der Saugpumpe ein erwünschtes Vacuum beliebig lange Zeit constant zu erhalten,* besteht aus einem mit dem Manometer verbundenen Sicherheitsventile, mit einem am Hebelarm verschiebbaren Gewichte, welches sich bei Ueberschreitung des gewünschten neg. Druckes nach innen öffnet, so dass derselbe also stets constant bleiben muss. (**38**, 1889. p. 65; **36**, 1889. p. 384.)

Glasröhren mit Asphaltmantel als Ersatz für Holz-, Thon-, Blei- und Eisenröhren bringt W. Seume-Dresden in den Handel. (**36**, 1889. p. 684.)

Um beim *Wägen von Niederschlägen* bei analytischen Operationen diese nach dem Absaugen und Trocknen mit dem tarirten Filter nicht vom Trichter entfernen zu müssen, construirte L. de Koninck einen kleinen Trichter von dünnem Glase, welcher mittelst eines Schliffes in das Saugrohr eines Filtrirstutzens eingesetzt werden kann und dann während des Trocknens und beim Wägen auf einem kleinen Glasdreifuss Platz findet, bei letzterer Operation natürlich bedeckt durch eine aufgeschliffene Deckscheibe. —

Digitized by Google

Derselbe Autor beschreibt auch eine *Vorrichtung zum Sammeln von Niederschlägen auf Asbest- oder Glaswollfilter.* (**126**, 1888. p. 689; **36**, 1889. p. 386.)

Zum *Trocknen von Substanzen* bei feinen analytischen Arbeiten empfiehlt Ch. Schlarb einen Trockenapparat an Stelle der in Gebrauch befindlichen Metallapparate. (**38**, 1889. p. 66; **36**, 1889. p. 384.)

Einen *Schnellkühler für Tiegel*, welcher aus einem Kasten von verzinntem Kupferblech mit cylinderförmigen Aussparungen zur Aufnahme der Tiegel und Zu- und Abfluss für Wasser behufs Kühlung besteht, empfiehlt C. Brunemann; Platintiegel, welche rothglühend zur Abkühlung auf diesen Kühler gesetzt werden, sind in ca. einer bis zwei Minuten erkaltet und können sofort gewogen werden. (**38**, 1888. p. 1555; **36**, 1889. p. 30.)

Als *einfache Bürettenschwimmer* empfiehlt N. Wolff kleine Paraffinscheibchen von circa 2 mm Dicke, welche durch Ausstossen mittelst eines Korkbohrers von entsprechendem Durchmesser aus einer 2 mm dicken, noch etwas weichen Paraffinscheibe hergestellt werden. Als Index dient der untere Rand des Paraffinscheibchens. (**38**, 1889. p. 389; **36**, 1889. p. 552; **134**, 1889. p. 291; **101**, 1889. p. 117.)

Einen *Glashahn mit luftleerer Kammer* empfiehlt C. Gerhardt. (**38**, 1889. p. 359; **36**, 1889. p. 551.)

Zur bequemen *Füllung und Entleerung von Messpipetten* von nur 1 bis 2 cc Inhalt stülpt E. Stroschein über die betreffende Pipette mittelst eines dicht schliessenden Gummiverbindungsstückes ein einseitig geschlossenes Röhrchen über; durch Auf- und Abbewegen dieses als pneumatischer Stempel wirkenden Röhrchens lässt sich ein leichtes Füllen und Entleeren, sowie genaues Einstellen der Flüssigkeit in der Pipette erzielen. (**38**, 1889. p. 660; **36**, 1889. p. 552.)

Eine einfache und praktische *Pipette* (zuerst von Fittig angegeben) ist beschrieben und abgebildet in **134**, 1889. p. 92.

Der *verbesserte Knöfler'sche Titrir-Apparat* ist beschrieben und abgebildet in **101**, 1889. p. 146; **38**, 1889. p. 561.

Beschreibung und Abbildung des *Franz Huff'schen Bunsenbrenners* findet sich **134**, 1889. p. 638. Auf einem soliden Fuss, an eiserner Stange befestigt, befindet sich der luftdicht verschliessbare Behälter, welcher mit Benzin gefüllt werden kann. Derselbe steht durch ein knieförmig gebogenes Rohr, welches in dem waagrecht liegenden Theile einen Docht trägt, mit dem Brenner in Verbindung. Zum Gebrauch zündet man auf dem Metalltellerchen etwas Spiritus an; dadurch wird der untere Theil des Brenners erwärmt, das darin befindliche Benzin verflüchtigt sich, geht mit Luft gemischt durch den Bunsenbrenner und kann oben angesteckt werden. Durch eine Schraube ist die Flamme vollständig zu reguliren. Da Explosionen bei dieser Art der Einrichtung nicht vorkommen können, der ganze Apparat nur 5 Mk. kostet und eine Stunde Feuerung sich etwa auf $2^1/_2$ Pf.

Digitized by Google

stellt, der Apparat selbst aber gut functionirt, dürfte er namentlich auf dem Lande, wo kein Gas vorhanden ist, mehrfache Anwendung finden.

Einen *Sicherheitsbrenner*, bei welchem nach ev. Zurückschlagen der Flamme diese selbstthätig ausgelöscht wird, beschreibt P. Rackow. Bei diesem Brenner wird die Gasausströmungsöffnung durch eine mittelst einer Feder angedrückte kleine Asbestplatte verschlossen; diese Feder wird durch einen Faden gespannt gehalten, schlägt die Flamme zurück, so brennt der Faden ab, worauf die Feder das Asbestplättchen niederdrückt und die Gaszufuhr absperrt. Die ganze Vorrichtung ist im Innern des Brennerrohres angebracht. (**38**, 1889. p. 65; **36**, 1889. p. 384.)

Ein *verbesserter Pyknometer* zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten nach E. R. Squibb ist beschrieben und abgebildet in **101**, 1889. p. 189.

Ein neuer *patentirter Flaschenverschluss*, aus Glas oder Porzellan und einem Gummiring bestehend, ist beschrieben und abbildet in **36**, 1889. p. 77.

Einen *Etiquettenanfeuchter* beschreibt Demiéville in folgender Weise: Ein 50 cc fassendes, weithalsiges, gelbes oder blaues Glas trägt in dem durchbohrten Kork ein etwa 10 mm starkes Glasrohr, welches ausserhalb der Flasche in einem Winkel von 45° gebogen ist. Durch das Glasrohr ist ein ausserhalb einige Millimeter hervorragender Baumwolldocht gezogen, der im Innern der Flasche in das darin enthaltene Wasser taucht. Die Benützung des Anfeuchters ergiebt sich von selbst. (**116**, 1889. durch **36**, 1889. p. 696.)

Eine von Gustav Christ-Berlin construirte *Maschine für die Succus- und Cachoufabrikation* wird von H. Hager beschrieben und ist abgebildet in **134**, 1889. p. 282; **124**, 1889. p 273.

Einen einfachen, praktischen *Pillenzähler* aus Pappe oder starkem Papier hat M. Hansen construirt. (**101**, 1889. p. 46; **36**, 1889. p. 142.)

Neue Siebform. Jürgens verwendet dazu zwei oben und unten offene viereckige Kästen, die je eine Leiste tragen. Die Leiste des einen (höheren) Kastens ist vielfach durchbohrt und dient zum Befestigen des Siebtuches (Seidengaze oder Haargewebe), welches über diesen Kasten gespannt wird, worauf der andere niedrigere Kasten aufgesetzt und mit Schrauben befestigt wird. Das Siebtuch kann leicht entfernt, gereinigt und wieder eingesetzt werden. (**36**, 1889. p. 77.)

Eine verbesserte *Pillenmaschine* haben Bach & Riedel-Berlin in den Handel gebracht. Beschreibung in **134**, 1889. p. 300.

Ein *Dialysator für pharmaceutische Zwecke*, besonders zur Bereitung von Ferrum oxydatum dialysatum und von Liquor Ferri albuminati, nach P. J. Kruysse ist beschrieben und abgebildet in **134**, 1889. p. 348; **36**, 1889. p. 297.

Einen neuen *Pastillenstecher* haben Schlag und Berend construirt. (**134**, 1889. p. 369; **126**, 1889. p. 350.)

Digitized by Google

Eine neue *Pflastergleitrolle* ist beschrieben und abgebildet in **134**, 1889. p. 586. Dieselbe ist den Tintenlöschrollen sehr ähnlich. Die mit Handgriff versehene von Messing oder Eisen gefertigte Rolle wird mit einem mit verdünntem Glycerin befeuchteten Läppchen schwach berieben und dann durch leichtes Hin- und Herrollen die Unebenheiten der Pflasteroberfläche geglättet. Das zu glättende Pflaster ist während des Glättens auf eine glatte, harte Unterlage zu legen; ist ein Erwärmen des Pflasters zum Glätten nöthig, so wird das Pflaster auf ein gewärmtes Eisenblech gelegt.

Einen neuen *Tropfenzähler* hat sich Carl Thein-Lindenthal bei Cöln patentiren lassen. (**36**, 1889. p. 682.)

Eine neue, von Hennig und Martin-Leipzig construirte *Comprimirmaschine* beschreibt E. Mylius. (**36**, 1889. p. 132.)

Ein *neuer Dampfkochkessel mit Patentkochregulirung zum Verhüten des Anbrennens* (unter Benutzung des Patent Schweer'schen Regulirungsverfahrens) ist von Gustav Christ-Berlin hergestellt worden. Beschreibung und Abbildung in **134**, 1889. p. 578.

Einen *Schnell-Infundirapparat mit constantem Niveau* haben C. F. Loetschert & Co.-Höhr (Nassau) in den Handel gebracht. Beschreibung und Abbildung in **134**, 1889. p. 666.

Zu *Soxhlet's Milchkochapparat* giebt Israel eine Abänderung des Verschlusses an, darin bestehend, dass statt der Glasstopfen, durch welche die Durchbohrung der Gummistöpsel geschlossen werden muss, nachdem die Milch zu kochen anfing, U-förmige Glasröhren dauernd in die Propfen eingefügt sind. (**36**, 1889. p. 506; **133**, 1889. p. 542.)

Ein *Abdampfgestell*, welches direct über einem Wasserbade befestigt wird, um Flüssigkeiten je nach ihrer Flüchtigkeit in grösserer oder geringerer Entfernung vom Wasserbade selbst zum Verdampfen bringen zu können, beschreibt A. Jolles. Dasselbe besteht aus drei im Dreieck gestellten Metallstäben, welche in drei verschiedenen Höhen Vorsprünge besitzen, um ein Drahtnetzdreieck tragen zu können, auf welches die Schalen mit den zu verdampfenden Flüssigkeiten zu stehen kommen, je nach der Flüchtigkeit derselben um so entfernter von der Heizquelle (Wasserbad). (**38**, 1888. 1317; **36**, 1889. p. 13.)

Ein *Filtrirgestell*, welches wenig Raum einnimmt und ermöglicht, dass gleichzeitig eine Anzahl Filtrirtrichter in Thätigkeit gesetzt werden können, z. B. bei Filtration von Himbeersaft, beschreibt J. Rolffs. Abbildung in **134**, 1889. p. 227.

Dem von Hirsch (s. Jahresber. 1888. p. 141) construirten *Filtrirtrichter* hat E. Büchner eine besondere, ohne Zeichnung nicht verständliche Form gegeben; auch empfiehlt derselbe zum Filtriren grösserer Flüssigkeitsmengen einen Filtrirkasten mit Siebeeinsatz. (**36**, 1889. p. 385.)

Filter mit Leinwandunterlage. E. Apian-Bennewitz fabricirt, um das leichte Reissen besonders grösserer Filter zu ver-

Digitized by Google

meiden, Filtrirpapier, welches einseitig mit einem dünnen, weitmaschigen Gewebe überzogen ist, das die Durchlässigkeit des Filters nicht beeinträchtigt, dagegen die Haltbarkeit wesentlich erhöht. Beim Falten des Filters muss das Gewebe natürlich nach Aussen gefaltet werden. (**134**, 1889. p. 115.)

Zur *Beschleunigung der Filtration* empfiehlt Fessenden die Filter in einer besonderen Art zu falten; dieselbe ist beschrieben und abgebildet in **126**, 1889. p. 553; **36**, 1889. p. 740.

Zur *Prüfung des Filtrirpapiers* bezw. zur Feststellung der Zeit, in welcher die Flüssigkeit in dem Papier sich verbreitet, giebt Winckler eine Anleitung. (**126**, 1888. p. 710; **134**, 1889. p. 114; **36**, 1889. p. 16.)

Holzcharpie als Filtermaterial empfiehlt Dobrowolski. (**99**, 1889. p, 327.)

Ueber die *Zuverlässigkeit bezw. über die Ursachen der Depression der Thermometer und deren Verhütung* äusserte sich R. Weber. (**36**, 1889. p. 732; **99**, 1889. p. 1055.)

Ueber die *Desinfection von ärztlichen Thermometern* macht Bornemann beachtenswerthe Mittheilungen. Der beste Weg zur Herstellung desinficirbarer Thermometer dürfte der folgende sein: Zum Bestimmen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten giebt es Flaschen mit eingeriebenem Glasstöpsel; dieser Stöpsel läuft nach unten zu in ein Thermometer aus, welches sich in der Flasche befindet. In ähnlicher Weise müsste man die ärztlichen Thermometer herstellen, nur dass statt der weiten Flasche ein enges Rohr in der Art eines Reagensglases angewendet würde. Dieses Rohr könnte mit Carbol- oder Sublimatlösung angefüllt bleiben, und das Ganze könnte dann noch einmal in einer Holzhülse untergebracht werden. (**36**, 1889. p, 61.)

Zur *Handhabung und Behandlung ärztlicher Thermometer* giebt C. Sack praktische Winke. (**36**, 1889. p. 556.)

Ueber *Thermometerprüfung* siehe die Mittheilungen in **36**, 1889. p. 15.

Ein *Differential-Manometer* mit concentrisch geordneten Röhren nach Dr. A. König (D. R. P.) wird von H. Geissler Nachf. Franz Müller-Bonn angefertigt. Beschreibung und Abbildung in **36**, 1889. p. 753.

Das *Problem der Perkolation* von C. L. Diehl. (**101**, 1889. p. 25 u. 60.)

Neue *Mineralwasser-Apparate mit Mischgefässen aus Glas oder Steingut* construirte N. Gressler-Halle. (**36**. 1889. p. 156.)

Einen *kleinen Heissluftmotor als Betriebskraft für Rührwerke* beschreibt Dietz als sehr geeignet für pharmaceutische Zwecke. Der Motor, von Gustav Christ-Berlin construirt, ist abgebildet in **134**, 1889. p. 626.

Pinol-Eucalyptia-Inhaler für Lungenleidende bringen Bouroughs, Wellcome & Co.-London in den Handel. Der Apparat besteht aus einer elegant ausgestatteten, aus Glas gefertigten Cigarrenspitze. Die Höhlung derselben ist mit Sägespähnen ge-

Digitized by Google

füllt, die mit Pinol und Eukalyptol getränkt sind. (**134**, 1889. p. 371.)

Ein *elektrischer Verdampfungsapparat für medicinische Zwecke* nach Telschow besteht aus einer Kautschukspritze, durch welche ein Platindraht hindurchgeführt ist. Dieser Draht wird mit dem Arzneipulver bestreut und ein starker elektrischer Strom durch den Draht geleitet, so dass derselbe glühend wird. Das Pulver verdampft und wird von der ebenfalls mit erhitzten Luft nach der gewünschten Stelle hingeführt. (Durch **38**, Rep. XIII. 324; **36**, 1889. p. 721.)

Als den geeignetsten *Apparat für Inhalationen von Ammoniumchlorid* bezeichnet Krakauer den verbesserten Apparat von Burroughs (Patent Vereker). Beschreibung siehe **36**, 1889. p. 300.

Das *Hämatoskop* von Hénocque ist beschrieben in **36**, 1889. p. 125; **99**, 1889. p. 283.

Ueber einen von M. Arndt angegebenen *Glykosometer* zur Bestimmung des Harnzuckers siehe unter Harn.

Harnröhrenspiralen, welche den Anthrophoren Frank's ähneln, hat Mielck in den Handel gebracht. Der Kern besteht aus einer flach gewundenen Kupferdrahtspirale (11 bis 19 Charrière), welche in verflüssigten Zinkleim getaucht ist, dessen Schmelzpunkt höher ist als die Körpertemperatur. Als arzneilicher Ueberzug dient die „massa urethralis" (Olei Cacao 100,0, Cerae flavae 3,0 bis 5,0, Balsami Peruviani 2,0), der das gewünschte Medicament beliebig zugesetzt worden kann. Das Ueberziehen geschieht kurz vor dem Gebrauche durch Eintauchen in die verflüssigte „massa urethralis", was von Düring für sauberer und antiseptischer hält, als wenn die fertig überzogenen Harnröhrenspiralen in den Handel gebracht würden. (Monatsh. f. pract. Dermatol. 1889. p. 46; **36**, 1889. p. 62.)

Vaparoles nennt sich eine von Burroughs, Wellcome & Co. in den Handel gebrachte Specialität. Dieselbe besteht aus dünnen Glaskapseln, welche gewisse Medicamente, die zum Inhaliren und zur Räucherung dienen, auf Watte eingesogen enthalten, z. B. Carbolsäure, Aether, Amylnitrit, Chloroform, Kreosot u. s. w. Zum Gebrauche zerdrückt man eine solche Vaparole und legt sie, falls geräuchert werden soll, auf eine heisse Platte; will man dagegen inhaliren, so bringt man sie in zerdrücktem Zustande direkt in einen Inhalationsapparat. (**42**, 1889. p. 78; **134**, 1889. p. 73.)

Meringues und Perléines. Maillard & Radanne-Paris bringen keratinirte und gelatinirte Pillen, Schäumchen mit Santonin, andere mit Scammonium in den Handel; sie nennen diese Form „Meringues". Pillen und Perlen mit Zwischenwand, wovon jede Hälfte ein verschiedenes, trockenes oder flüssiges Medicament, auch verschiedener Farbe enthält, sind ganz neu. Eine Sorte Perlen heissen die „Perléines". (Aus **51**, 1889. No. 16; **36**, 1889. p. 640.)

Digitized by Google

Maassanalyse. Ueber *Indikatoren* macht A. H. Allen folgende übersichtliche Zusammenstellung bezüglich ihrer Verwendbarkeit. 1. Durch Methylorange werden nachfolgende Säuren nicht angezeigt: Kohlensäure, Blausäure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Kieselsäure, Borsäure, Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Carbolsäure. Es ist daher möglich, Basen, welche an diese Säuren gebunden sind, mit Hülfe des Methylorange ebenso zu titriren, als ob dieselben in freiem Zustande vorhanden wären. Ungenaue Resultate werden erhalten bei Anwesenheit von Oxalsäure, Essigsäure, Buttersäure, Bersteinsäure, Milchsäure, Weinsäure und Citronensäure, während Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure scharfe Endreactionen geben. Folgende Salze verhalten sich gegen das Methylorange neutral, ihre Bildung zeigt also den Endpunkt der Titration an; $Na_2S_2O_3$, $KHSO_4$, NaH_2PO_4, $CaH_4(PO_4)_2$, NaH_2AsO_4, $K_2Cr_2O_7$. Das Methylorange kann benutzt werden, um freie Säure in Alaun, Ferrosulfat, Kupferchlorid etc. nachzuweisen, ferner zur Bestimmung der Erdcarbonate im Wasser. Alle diese Verhältnisse finden ihre Erklärung darin, dass das Methylorange (die Dimethylamidoazobenzolsulfonsäure) eine verhältnissmässig starke Säure ist, deren Alkalisalze nur durch starke Säuren wie HCl, H_2SO_4 und HNO_3 glatt zerlegt werden. — 2. Das Phenolphtaleïn ist im Gegensatze hierzu eine sehr schwache Säure, und ihre Alkalisalze werden schon durch die schwächsten Säuren, einschliesslich der Kohlensäure zerlegt bez. entfärbt. Aber der Punkt der Neutralität tritt bei der Kohlensäure bei der Bildung der sauren Carbonate (Bicarbonate) ein, mit anderen Worten Natriumbicarbonat reagirt gegen Phenolphtaleïn neutral, Natriumcarbonat dagegen alkalisch und wenn man letzteres mit Salzsäure und Phenolphtaleïn als Indikator titrirt, so tritt der Neutralitätspunkt bei der Bildung von $NaHCO_3$ ein. Würde man jetzt Methylorange zufügen, so würde der Neutralitätspunkt bei diesem Indikator erst nach der vollständigen Umwandlung des Natriumcarbonats zu Chlornatrium eintreten. Phenolphtaleïn wird durch die meisten Alkaloïde nicht geröthet (geröthet wird es z. B. durch Atropin). Man kann daher in Salzlösungen von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Brucin, Cocaïn, Pyridin, Anilin durch ein Normalalkali und Phenolphtaleïn genau so titriren, als ob die Säuren in freiem Zustande vorhanden wären. Andererseits röthen Cocaïn und Nikotin das Phenolphtaleïn, ebenso Atropin und Hyoscyamin in wässeriger, nicht aber in alkoholischer Lösung. Die Salze dieser Alkaloïde also kann man nicht mit Phenolphtaleïn titriren. — Eine der wichtigsten Eigenschaften des Phenolphtaleïns ist die, dass es auch in alkoholischer Lösung verwendet werden kann, während Lackmus sich hierzu nicht eignet. (**91**, 1889. p. 903; **134**, 1889. p. 350.)

Ueber *Polreagenspapier und über das Verhalten von Natriumthiosulfat zu metallischem Kupfer* von E. Bosetti und G. Barthel. (**134**, 1889. p. 137.)

Digitized by Google

Ueber Versuche mit Polreagenspapier siehe auch **36**, 1889. p. 206.

Zur *Herstellung eines Lackmusfarbstoffs von grosser Reinheit* empfiehlt O. Foerster folgendes, etwas umständliches Verfahren: Käufliches Lackmus wird zunächst mit gewöhnlichem Spiritus in der Kälte extrahirt, hierauf mit Wasser digerirt, die Lösung wird filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wird wiederum in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt war, gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen, wobei ein violetter, fluorescirender Farbstoff in Lösung geht, dann nochmals in Wasser gelöst und die Fällung und das Auswaschen wie vorhin wiederholt, wobei ein rother, in alkalischer Lösung violetter Farbstoff gelöst wird. Der Niederschlag auf dem Filter wird nun getrocknet und dabei wiederholt mit Alkohol durchfeuchtet, um die Essigsäure zu vertreiben (? d. Ref.), dann nochmals in Wasser gelöst und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird schliesslich mit ammoniakalischem Alkohol versetzt, der Farbstoff-Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. (**125**, 1889. p. 428; **36**, 1889. p. 735; **19**, 1889. p. 900.)

Ueber *Darstellung von Lackmuspapier in Hinblick auf dessen Empfindlichkeit* macht E. Utescher einige Mittheilungen. Der wässerige Lackmusauszug enthält Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat, welche bei dem üblichen Hinzufügen von Phosphorsäure behufs Neutralisirung phosphorsaure Salze geben. Das secundäre Kalium- und Ammoniumphosphat reagiren alkalisch und man kann zu ihrer Lösung im Verhältniss der vorhandenen Menge dieser Verbindungen gewisse Mengen Phosphorsäure zufügen, ohne dass die Flüssigkeit sauer reagiren wird. In dem Lackmuspapier ist daher ein Gemisch von primärem und secundärem Kalium- und Ammoniumphosphat vorhanden. Wirkt hierauf ein neutrales Calciumsalz, so entsteht das betreffende Alkalisalz, ferner unlösliches secundäres Calciumphosphat und lösliches primäres Calciumphosphat, welches sauer reagirt. Es wird demnach ein blaues Lackmuspapier durch ein neutrales Salz, z. B. Calciumchlorid, geröthet, und hierdurch eine saure Reaction vorgetäuscht werden. Um diesen Umstand zu beseitigen, schlägt Utescher vor, zur Neutralisirung des blauen wässerigen Lackmusauszuges statt Phosphorsäure Salzsäure zu verwenden. Das blaue Lackmuspapier wird dann durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen Normalalkalilauge und Kalkwasser hergestellt. (**14**, 1889. p. 279.)

Die Ph. Centralh. vermag in diesem Vorschlage einen besonderen Vortheil nicht zu erkennen. Die Empfindlichkeit des Lackmuspapieres wird, wie bekannt, durch gegenwärtige Neutralsalze beeinträchtigt (abgesehen von der Reaction des Rohpapiers und der Concentration des Farbstoffs), es erscheint deshalb vor allen Dingen doch richtiger, die Neutralsalze aus dem Lackmuspapier überhaupt ganz zu entfernen. Diese Möglichkeit ist

Digitized by Google

gegeben durch Verwendung von Azolitmin. Gleichzeitig ist nochmals auf die grosse Bequemlichkeit hinzuweisen, die in der Verwendung von nur einer Sorte Azolitminpapier (violett) liegt. Bei Verwendung von rothem oder blauem Lackmuspapier wird doch zunächst eine gewisse Menge Alkali beziehentlich Säure zur Neutralisirung verwendet und demnach muss einfarbiges Azolitminpapier empfindlicher sein als blaues, beziehentlich rothes. (**36**, 1889. p. 187.)

Die *Empfindlichkeit verschiedener Indikatoren (Methylviolett, Tropäolin und Kongoroth) gegen Säuren* hat Giacosa zu ermitteln gesucht. (**99**, 1889. p. 555.)

Zur *Verwendung von Ammoniak-Normallösungen* macht W. Hempel folgende Vorschläge: 1. Man wende niemals stärkere Lösungen an als höchstens halbnormale; je verdünnter, desto sicherer ist das Ergebniss. 2. Man titrire stets so, dass man die Ammoniaklösung aus einer Bürette der sauren, in einem geeigneten Kolben befindlichen Flüssigkeit zutröpfelt; nicht umgekehrt. 3. Man schüttle die in Flaschen aufbewahrte Ammoniaklösung stets um. 4. Man bewahre die Lösungen in wohl verschlossenen Flaschen auf, aus welchen sie (bei Vermeidung langer Gummischläuche) in Büretten übergeführt werden können, ohne mit der Aussenluft in Berührung zu kommen. 5. Man titrire mit Ammoniaknormallösungen nie heisse Flüssigkeiten. (**38**, 1889. p. 331.)

Reine Oxalsäure für maassanalytische Zwecke stellt Denigès in folgender Weise dar: In einen Kolben von mindestens 2 l Inhalt trägt man 200 g kryst. Oxalsäure und je 50 g Salpetersäure und destillirtes Wasser ein. Diese Mischung erhält man einige Minuten lang im Sieden und fügt dann eine nach der Jahreszeit wechselnde Menge Wasser hinzu, im Sommer 1200 cc, im Winter 1500 cc. Man erwärmt ev. bis zur Auflösung, filtrirt und lässt krystallisiren. Die abgesaugten Krystalle werden nochmals umkrystallisirt und an der Luft auf poröser Unterlage getrocknet. Durch das Erhitzen mit Salpetersäure sollen die noch vorhandenen Unreinigkeiten zu Oxalsäure oxydirt werden. (Rép. de Ph. 1889. p. 16; **134**, 1889. p. 151.)

Zur *Einstellung von Silberlösung* verwendet H. Alt *Baryumchlorid*, das leicht rein, mit 2 Mol. Wasser krystallisirend, erhalten werden kann und welches nicht verwittert. Um eine Umsetzung des Baryumchlorids mit dem als Indicator benutzten Kaliumchromat auszuschliessen, wird ein Ueberschuss von Zinksulfat zugegeben und dann erst Kaliumchromat hinzugefügt und, ohne das Baryumsulfat abzufiltriren, titrirt. (**38**, 1889. p. 1376; **36**, 1889. p. 766.)

Zur *Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen* empfiehlt R. Jahoda folgendes Verfahren: Man löst in einem Kolben den Eisendraht in der verdünnten Schwefelsäure mit der Vorsichtsmaassregel, dass man einige Körnchen Natriumbicarbonat in das Kölbchen wirft und das letztere alsdann mit einem Kork verschliesst, welcher ein zweimal gebogenes Rohr trägt. Das freie

Digitized by Google

Ende dieses Rohres taucht in ein Becherglas, welches zur Hälfte mit Natriumbicarbonatlösung angefüllt ist. Nach beendigter Lösung lässt man den Kolben erkalten; dabei steigt aus dem Becherglase die Flüssigkeit in den Kolben zurück, aber nur wenige Tropfen genügen, um eine Kohlensäureentwicklung hervorzurufen, welche weiteres Uebersteigen verhindert. Man kann daher den Apparat sogar während des Erkaltens sich selbst überlassen. (**126**, 1889. p. 87; **134**, 1889. p. 167.)

2. Chemische Präparate.

a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Chlor.

Zur *Chlorentwickelung aus dem Kipp'schen Apparate* (s. Jahresbericht 1887. p. 204) lässt J. Thiele den Chlorkalk nicht mehr unter Zusatz von Gyps formen, sondern den Chlorkalk nur unter einer Schraubenpresse tüchtig zusammenpressen und erhält dadurch einen flachen Kuchen, der sich in Stücke brechen lässt, welche fest genug sind, um im Kipp'schen Apparate nicht zu zerfallen. Auch zerfliessen sie nicht, wenn sie längere Zeit in der feuchten Atmosphäre über der Säure verbleiben. (**7**, 1889. 253. 239; **19**, 1889. p. 947).

Ueber *Darstellung und Gewinnung von Chlor* s. auch Stickstoff und Natrium.

Aqua chlorata. Um den Promillegehalt des Wassers an Chlor in einfachster Rechnung (durch Zehntheilung der verbrauchten Cubikcentimeter des Reagens) feststellen zu können, empfiehlt die Pharmakopoe-Kommission des deutschen Apothekervereins die Aequivalentzahl des Chlors für die zur Prüfung zu verwendende Menge Wasser zu benutzen. Werden „35,5 g" (cc) Chlorwasser in eine mit Stärkelösung versetzte wässerige Lösung von „1,5 g" Kaliumjodid eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes mindestens „40 cc" Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. (**19**, 1889. p. 341.)

Zur *Bestimmung der Chloride* fällen Linossier und Lignon die Lösung des Chlorids in der Kälte mit Quecksilberoxydulnitrat, zersetzen das gefällte Quecksilberchlorür nach völligem Auswaschen durch Decantiren und Filtriren mit Schwefelwasserstoffwasser und titriren die freigewordene Salzsäure im Filtrat unter Mithülfe von Orange Poirrier. (**75**, 1888. T. 18. p. 550; **36**, 1889. p. 170; **19**, 1889. p. 284.)

Zum *Nachweis von freiem Chlor in Salzsäure* lässt Kupferschläger dieselbe mit einem Körnchen metallischen Kupfers schütteln. Reine Salzsäure greift Kupfer erst bei 200° an, ist

Digitized by Google

die Salzsäure jedoch chlorhaltig, so wird sie durch das Kupfer grünlich gefärbt. Man trennt die Säure von dem Kupfer, neutralisirt sie unvollständig durch Ammoniak und theilt sie in zwei Theile. Der eine Theil wird, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, blau gefärbt, der andere Theil giebt mit einigen Tropfen Kaliumferrocyanidlösung einen braunen Niederschlag. Ein anderer Nachweis des Chlors geschieht durch Einwirkung der betreffenden Salzsäure auf einige kleine Stücke Phosphor, welche man in einem verschlossenen Gefäss damit über Nacht stehen lässt. Man decantirt die Flüssigkeit und versetzt mit einem Ueberschuss Molybdänlösung, welche eine Trübung veranlasst und nach einigem Stehen Ammoniumphosphomolybdat abscheidet. Man kann die Wirkung zwischen Chlor und Phosphor durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigen. (Bull. Soc. Chim. 1889, 3 Ser. 2. p. 136; **36**, 1889. p. 661; **134**, 1889. p. 630).

Einfluss des Lichtes auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Sauerstoff von A. Richardson. Derselbe fand, dass feuchtes Salzsäuregas mit Sauerstoff im Sonnenlicht Chlor giebt und zwar um so mehr, je grösser der Ueberschuss von Sauerstoff ist. Ein Theil des Chlors scheint im Zustande der unterchlorigen Säure vorhanden zu sein. Trocknes Salzsäuregas und trockner Sauerstoff wirken selbst nach sehr langer Zeit nicht aufeinander ein. — Bei Bromwasserstoff sind die Verhältnisse für die trocknen wie für die feuchten Gase die nämlichen. — Bei Jodwasserstoff wurden bei den feuchten Gasen die nämlichen Beobachtungen wie vorher gemacht; dagegen trat auch bei Einwirkung von trocknem Jodwasserstoff und trocknem Sauerstoff Jodausscheidung ein. — Ausserdem berichtet Verf. noch über die Einwirkung des Lichtes auf Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von feuchtem rothen Phosphor. (**75**, 1889. T. XIX. p. 77; **19**, 1889. p. 474; **134**, 1889. p. 87.)

Zur *Abscheidung von Arsen aus roher Salzsäure* wird dieselbe nach einem englischen Patente mit feuchtem gefällten Zinksulfid behandelt, wodurch das Arsen als Sulfid fällt, das als Anstrichfarbe verwerthbar ist. Es ist deshalb für solche Fälle, in denen ein Zinkgehalt der rohen Salzsäure schaden würde, darauf zu achten. Auch mittelst Calciumsulfid wird die rohe Salzsäure vielfach vom Arsen befreit; dieselbe enthält dann natürlich Calciumchlorid. (**36**, 1889. p. 640.)

Ueber den *Arsengehalt der rohen Salzsäure* von Franz Maierl. (**92**, 1889. p. 873.)

Zur *Darstellung eines Reagens auf freie Salzsäure* werden Krappwurzeln mit kochendem Wasser ausgezogen, in den nach 24 Stunden filtrirten Aufguss mit Alaun getränkte Tuchlappen eingetaucht, um den Farbstoff zu entfernen. Die farblos gewordene Flüssigkeit wird bei 60° eingedampft. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung mit einem Tropfen einer freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit bei 40° zur Trockne, so entsteht ein blauer Fleck. Wenige Tropfen freier Salzsäure in 4 bis 5 Liter Wasser lassen sich

Digitized by Google

auf diese Weise noch nachweisen. (**32**, 1888. p. 1591; **36**, 1889. p. 143.)

Eine neue *Methode, freie Salzsäure im Mageninhalte quantitativ zu bestimmen*, nach J. Sjöqvist siehe Jahresber. 1888. p. 153; auch **19**, 1889. p. 379; **134**, 1889. p. 6.

Bei Verwendung dieser Methode mit der Modifikation, dass statt der Titrirung des Baryumchlorids die Ueberführung desselben in Baryumsulfat und Wägung des letzteren angewendet wird, gelingt es nach R. v. Jaksch bei Innehaltung bestimmter Kautelen, noch wenige Milligramm Salzsäure mit Sicherheit nachzuweisen. (**92**, 1889. p. 606.)

Ueber den neuerdings von J. Boas empfohlenen Nachweis freier Salzsäure im Magen mittels Resorcins und Rohrzucker siehe Jahresber. 1888. p. 154 und **36**, 1889. p. 139; **19**, 1889. p. 322; **133**, 1889. p. 10; **92**, 1889. p. 179.

R. Stintzing bespricht den *Nachweis der wichtigeren Bestandtheile des Magensaftes* und die Verwerthung der Untersuchungsresultate für die Diagnostik und zwar: Freie Säuren im Magensafte. Die Gesammtacidität ist durch Titriren mit Kalilauge zu bestimmen. Für den qualitativen Nachweis von freier Salzsäure ist die Tropaeolinreaction von Boas und die Günzburg'sche Probe empfohlen. Sichere Methoden zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure existiren noch nicht; am empfehlenswerthesten ist es noch, den Gehalt an HCl dadurch annähernd festzustellen, dass man den Magensaft so lange verdünnt, bis er eben noch die Salzsäurereaction nach Günzburg zeigt. Da die Empfindlichkeit der letzteren Reaction $^1/_{20}$ pro mille HCl beträgt, so ergiebt sich der Gehalt an Salzsäure durch Multiplication von $^1/_{20}$ pro mille mit dem Faktor der Verdünnung. Hätte z. B. der Magensaft einer 40fachen Verdünnung bedurft, um die Reaction eben noch eintreten zu lassen, so wäre sein Salzsäuregehalt 2 pro mille. Nach Riegel beträgt der Aciditätsgrad beim Gesunden auf der Höhe der Verdauung 0,15—0,2 %. — Für den Nachweis der Milchsäure ist die Uffelmann'sche Reaction mit Eisenchlorid und Carbolsäure ausreichend genau. Bei Anwesenheit von viel Salzsäure neben Milchsäure verdünnt man den Magensaft so weit, bis die Lösung der Salzsäure einen Grad erreicht hat, bei welchem dieselbe die Eisenchloridcarbolsäure nicht mehr zu entfärben vermag, während die Milchsäure noch bei einem Gehalte von $^1/_8$ pro mille Gelbfärbung des Reagens herbeiführt. — Der Nachweis von Essigsäure und Buttersäure ist verhältnissmässig complicirt und hat nur geringe Bedeutung. — Mehr Wichtigkeit wird gegenwärtig der Verdauungsprobe beigemessen. 10—15 cc des filtrirten Magensaftes lässt man bei 40° C. auf ein Eiweissscheibchen von 8 mm Durchmesser und 1 mm Dicke einwirken. Unter normalen Verhältnissen soll dasselbe in $^1/_2$—1 Stunde verdaut d. h. aufgelöst sein. Ist dies nicht der Fall, so hat man zu untersuchen, ob die ungenügende Verdauungsfähigkeit an einem Mangel von Salzsäure oder von Pepsin, oder von beiden gelegen ist. Zu diesem Zwecke

Digitized by Google

stellt man Parallelversuche an. Man setzt zu dem gleichen Quantum Magensaft in einem Reagensglase 1—2 gtt. Acid. hydrochloricum, in einem zweiten ein wenig Pepsin, in einem dritten Salzsäure und Pepsin zu und vergleicht die Wirkung auf den Eiweisswürfel in verschiedenen Zeitabständen. Ferner ist das verdaute bezw. gelöste Eiweiss darauf hin zu untersuchen, ob es in Pepton oder in Propepton verwandelt ist, oder ob noch unverändertes Albumin vorhanden ist. — Endlich ist der Magensaft noch auf das Vorhandensein von Labferment (Hamarsten) zu prüfen. Zu diesem Zwecke versetzt man den neutralisirten Magensaft mit neutraler Milch, worauf bei 40° C. nach etwa 15—30 Min. Gerinnung des Kaseïns erfolgen muss. (**119**, 1889. No. 8 u. 9; **134**, 1889. p. 175; **133**, 1889. p. 283.)

Eine *neue Methode zur Säurebestimmung im Mageninhalt* hat noch H. Leo angegeben. Um festzustellen, ob der Mageninhalt freie Säure oder nur saure Phosphate enthält, wird derselbe mit gepulvertem Calciumcarbonat versetzt. Saures Phosphat wird dadurch in der Kälte nicht neutralisirt, wohl aber freie Säure. Ist also das Filtrat neutral, so war eine freie Säure gegenwärtig, ist die saure Reaction des Filtrats schwächer als der Magensaft vor der Behandlung mit Calciumcarbonat, so sind freie Säure und saure Phosphate gegenwärtig. War der Magensaft vor der Behandlung mit Calciumcarbonat durch Ausschütteln mit Aether von Milchsäure und Fettsäuren befreit worden, so ist, falls freie Säure nachgewiesen wird, diese Salzsäure. — Auch zur quantitativen Bestimmung benutzt Leo diese Methode. Da aber bei Gegenwart von freier Salzsäure Chlorcalcium entsteht und dieses mit neutralem Natriumphosphat sich umsetzend wieder Salzsäure giebt, so verbessert Leo den Fehler, der hierdurch entstehen würde, dadurch, dass er beim Titriren der Gesammtsäure des Magensaftes sowohl wie beim Titriren des sauren Phosphats nach Behandlung mit Calciumcarbonat etwas Chlorcalcium zusetzt. Die Differenz zwischen den beiden Titrirungen entspricht der freien Salzsäure, wenn Milchsäure und Fettsäuren durch Ausschütteln mit Aether vorher entfernt worden waren. (Centralbl. f. med. Wiss. 1889. p. 481; **36**, 1889. p. 566; **133**, 1889. p. 554; **99**, 1889. p. 719.)

Brom.

Zur *volumetrischen Bestimmung des Broms neben Chlor und Jod* lässt Tsawao White die Lösung der Salze mit Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat erhitzen, wodurch nur die Bromide zersetzt werden, Chloride und Jodide intact bleiben. Das ausgeschiedene Brom wird mittelst eines Kohlensäurestromes in Jodkaliumlösung geleitet und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titrirt. (**37**, 1889. 58. 27.)

Bromwasserstoffsäure entwickelt C. Willgerodt dadurch, dass er in eine zweifach tubulirte Woulff'sche Flasche, die zur Hälfte mit Benzol oder Toluol angefüllt ist, aus einem Tropftrichter Brom unter der Flüssigkeit hinzutreten lässt. Die entweichenden

Digitized by Google

Gase werden durch eine mit Paraffin gefüllte Woulff'sche Flasche geleitet, wo sie von Benzoldämpfen befreit werden. (**32**, 1889. II. 618; **36**, 1889. p. 740.)

Ueber die Zersetzung des Bromwasserstoffs durch Sauerstoff von Richardson s. unter Chlor.

Jod.

Nach V. Meyer und Biltz ist die Molekulargrösse des Jods bei 1700° C. = J. (**24**, 1889. 725.)

Elektrolytische Gewinnung von Jod nach Parker und Robinson. Das Jod wird aus einer wässerigen Lösung eines Jodids abgeschieden. Es bilden sich zunächst Jodwasserstoff und Jodsäure, die zusammen reagiren. Das Jod setzt sich an der Anode ab, es wird gewaschen und in gewöhnlicher Weise gereinigt. (Aus **38**, 1889. Rep. p. 319; **36**, 1889. p. 750; **134**, 1889. p. 536 u. 783.)

Die *Möglichkeit der Bildung von Jodstickstoff* in Salben, welche Jod und Ammoniak enthalten, wurde in **134**, 1889. No. 77, 81 u. 91 erörtert. Selbstverständlich kann, sobald erst Quecksilberjodür durch Verreiben von Jod und Quecksilber entstanden ist, durch Einwirkung von Ammoniak niemals mehr Jodstickstoff entstehen.

Jodpapier, nach Eymonnet ein Ersatz von Jodwatte und Jodtinctur, besteht aus 3 Papierlagen, von denen die obere mit Jodkalium, die mittlere mit Weinsäure und die unterste mit jodsaurem Kalium getränkt ist. (**75**, 1889. T. 1. 555; **134**, 1889. 370.)

Quantitative Bestimmung von Jod durch Eisenchlorid und Verflüchtigung des Jods von E. Reichardt. Zur Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor empfiehlt Fresenius, die betreffenden Metallsalze mit (chlor- und salpetersäurefreiem) Eisenchlorid zu destilliren, das Jod direkt in Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Gehalte zu leiten und den Ueberschuss des Natriumthiosulfates durch Jodlösung zu bestimmen. Korkstopfen und Kautschukverbindungen sollen vermieden werden. Reichardt hat durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass in der That diese Methode nicht genaue Resultate giebt, wenn man Kork- oder Kautschukstopfen anwendet, dass die Ergebnisse dagegen sehr genau ausfallen, wenn man paraffinirte Stopfen oder Glasverschlüsse wählt und nach beendigter Destillation sofort titrirt. Luft durch den Apparat zu saugen ist nicht nothwendig, da schon bei einfacher Destillation etwa nach ½ stündigem Kochen alles Jod mit den Wasserdämpfen übergegangen ist. Anwesenheit von Chloriden und Bromiden stört die Resultate nicht. (**19**, 1889. p. 642; **36**, 1889. p. 554.)

Jodwasserstoff. Ueber die *Einwirkung von feuchtem Sauerstoff auf Jodwasserstoff* im Lichte siehe unter Chlor.

Ueber *Bildung von Unterjodiger Säure* bei Darstellung des Jodoforms s. unter Jodoform (Organ. Verbindungen).

Digitized by Google

Fluor.

Nach Tammann findet sich *Fluor* in allen Theilen des Hühnereies, namentlich im Dotter und Eiweiss, im Gehirn und Blut des Rindes. (**129**, 1888. Bd. 12; **134**, 1889. 150.)

Kieselfluorwasserstoffsäure. Eine Säure von 7 % H^2SiFl^6 und dem spec. Gew. 1,06 greift nach A. Ziegler Glasgefässe erheblich an. (**38**, 1889. 433; **134**, 1889. 350.)

Wasserstoff. Sauerstoff.

Darstellung von reinem Wasserstoff nach J. Habermann. Das vor einiger Zeit empfohlene Verfahren, zur Darstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff das aus dem Entwickelungsgefässe kommende Gas über einige Körnchen Jod und dann durch eine Waschflasche mit Wasser zu leiten, bewährt sich nach dem Verf. ausgezeichnet. Gleichfalls gut eignet sich das Jod zur Reinigung von Wasserstoff von einem etwaigen Gehalte an Arsenwasserstoff. War der Wasserstoff aus Eisen und Säure entwickelt, so können die unangenehm riechenden Kohlenwasserstoffe demselben dadurch entzogen werden, dass das Wasserstoffgas durch eine mit erbsengrossen Stücken Paraffin gefüllte U-Röhre geleitet wird. (d. **38**, 1889. R. p. 314; **36**, 1889. p. 762.)

Ueber die *Fabrikation des Sauerstoffs mittels Baryumsuperoxyds aus Luft,* wie sie in der Fabrik der Oxygen Company in London betrieben wird, macht F. C. G. Müller Mittheilungen. Der Sauerstoff, der nur noch 1 bis 2 % Stickstoff beigemischt enthält, kommt in eisernen Gefässen in den Handel, in denen er unter einem Druck von 120 Atmosphären steht. (**134**, 1889. p. 665; **36**, 1889. p. 692.)

Ueber die *Bildung von Sauerstoff aus Mangansuperoxyd und Kaliumchlorat* von Veley. (**38**, 1888. Rep. p. 334; **36**, 1889. p. 329.)

Die bereits im Jahresber. 1888. p. 156 erwähnte, von F. Göhring empfohlene *Darstellung von Sauerstoff* erfolgt praktisch in folgender Weise: Eine Entwickelungsflasche, die mit Tropftrichter und Gasleitungsrohr versehen ist, füllt man zur Hälfte mit Wasserstoffsuperoxyd, macht die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch, lässt durch den Tropftrichter eine kleine Menge einer sehr verdünnten Permanganatlösung (3:1000) einfliessen und schwenkt gelinde um. Die Entwickelung von Sauerstoff beginnt sofort und geht gleichmässig weiter; lässt sie nach, so füllt man wieder etwas Permanganatlösung ein. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die rothe Manganfärbung zeigt. Aus 100 cc Wasserstoffsuperoxyd des Handels erhält man ca. 1 Liter Sauerstoff, der, wenn er chemisch rein sein soll, selbstverständlich noch in der gewöhnlichen Weise gewaschen und getrocknet werden muss. (**38**, 1889. 1659; **19**, 1889. p. 31.)

Digitized by Google

Zur *raschen Darstellung von Sauerstoff* giebt G. Denigès nachfolgendes Verfahren an: In einen Kolben von etwa 250 cc Inhalt bringt man 40 cc concentrirte Natronlauge, ebenso viel Wasser und 2—3 cc einer concentrirten Kupfersulfatlösung. Das zunächst gefällte Cuprihydroxyd löst sich in dem grossen Ueberschuss von Alkali wieder auf. Man erhitzt nun zum Sieden, nimmt den Kolben alsdann vom Feuer und verschliesst ihn mit einem 2 Glashähne enthaltenden Stopfen. Der eine dieser Hähne dient dem Sauerstoff zum Austritt, der andere ist mit einem Tropftrichter in Verbindung, welcher 10 cc Brom enthält. Lässt man nun das Brom tropfenweise in den Kolbeninhalt eintropfen, so erhält man eine continuirliche Sauerstoffentwicklung, welche man gegen das Ende durch Erwärmen unterstützt. Der Vorgang, welcher sich durch die Gleichung $Br_2 + 2\,NaOH = 2\,NaBr + H_2O + O$ veranschaulichen lässt, ist demjenigen analog, bei welchem Sauerstoff mit Hülfe von Kobaltsalzen aus Chlorkalklösung entwickelt wird. Das Kupfersulfat spielt auch hier nur eine vermittelnde Rolle für die Sauerstoffaufnahme und -Abgabe. 10 cc Brom geben etwa 1,8 Liter Sauerstoffgas. (**75**, 1889. T. XIX. p. 303; **19**, 1889. p. 515; **134**, 1889. p. 177; **36**, 1889. p. 329.)

Zur *Entwickelung kleinerer Mengen von Sauerstoffgas* zur Benutzung im Laboratorium empfiehlt J. Volhard die Entwickelung aus dem Kipp'schen Apparate unter Anwendung von Chlorkalk in Stücken und Wasserstoffsuperoxyd. Die Reaction erfolgt im Sinne der Gleichung: $CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$. Die Zersetzung geht ohne Säurezusatz vor sich, wird jedoch die Flüssigkeit alkalisch, so scheidet sich ein, etwas Eisenoxyd nebst Spuren von Manganoxyden enthaltender Schlamm aus, der katalytisch auf das Hydroxyd einwirkt. Man setzt daher zweckmässig die zur Neutralisation des freien Alkalis des Chlorkalks nöthige Säuremenge hinzu. Auch empfiehlt es sich, einen Ueberschuss an Chlorkalk anzuwenden, da sonst die Gasentwickelung zu träge wird. Der so gewonnene Sauerstoff soll nur sehr wenig Chlor enthalten. Dieses, wie die etwa aus dem Chlorkalk entstandene Kohlensäure lassen sich übrigens durch Einschalten einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche leicht beseitigen. Volhard rechnet auf 1 Liter 2,88 %igen Wasserstoffsuperoxyds 300 g Chlorkalk und 53 cc rohe Salpetersäure von 1,365 spec. Gew. oder 57 cc rohe Salzsäure von 1,17 spec. Gew.; dieses Gemenge lieferte ihm 18,5 Liter Sauerstoff, was nahezu mit der Berechnung stimmt. (7, Bd. 253. p. 246; **134**, 1889. p. 616; **36**, 1889. p. 691; **19**, 1889. p. 948.)

G. Kassner empfiehlt, den Sauerstoff in ähnlicher Weise aus Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu entwickeln. Für den praktischen Gebrauch schlägt Verf. vor, im Entwickelungsgefäss die Lösung von Ferricyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd gemischt vorräthig zu halten und aus einer Trichterröhre zum Gebrauch Kalilauge zufliessen zu lassen. Ein langsames Zufliessenlassen der Kalilauge bewirkt eine mässige

Digitized by Google

Sauerstoffentwickelung, ein rascheres Zutreten der Lauge hat eine schnellere, fast rapide Gasentbindung zur Folge. Die Entwickelung steht aber sofort still, wenn man mit der Zugabe der Kalilauge aufhört, da sich der Sauerstoff nur in dem Maasse aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt, als das Ferricyankalium Gelegenheit hat, mit dem zugegebenen Kalihydrat gelbes Blutlaugensalz zu bilden. Etwa 58 g Ferricyankalium in wenig Wasser gelöst, mit 100 cc 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd gemischt, geben etwa 2 Liter reinen Sauerstoff. (**38**, 1889. p. 1382; **36**, 1889. p. 692.)

Die *Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser* hat L. W. Winkler nochmals bestimmt und die experimentellen Zahlen mit den rechnungsmässig ermittelten verglichen. Danach enthalten 1000 cc Wasser bei 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigt an Sauerstoff:

	Gefunden:	Berechnet:
bei 5,20° C.	8,856 cc	8,862 cc
„ 5,65° „	8,744 „	8,761 „
„ 14,78° „	7,080 „	7,072 „
„ 24,80° „	5,762 „	5,798 „

(**24**, 1889. p. 1764.)

Ozon. Ueber die *Wirkung des Ozons auf frisches Guajakharz* von Kowalewsky. Trockenes Guajakpapier färbt sich durch Ozon nicht; wird es aber, nachdem es dem Ozon ausgesetzt war, befeuchtet, so färbt sich die befeuchtete Stelle blau. Die Reaction tritt bereits ein, wenn das Guajakpapier nur 1 bis 2 Minuten dem Ozon ausgesetzt war, derartiges Papier behält die Fähigkeit, beim Befeuchten blau gefärbt zu werden, ¼ Stunde lang. Wasser, durch welches Ozon geleitet wurde, färbt Guajakpapier nicht. Feuchtes Guajakpapier mit altem Terpentinöl benetzt, wird von Ozon nicht gefärbt. Legt man ein Stückchen Jod auf feuchtes Guajakpapier, so bildet sich neben dem Jod ein blauer Ring. Diese Reaction soll so empfindlich sein, dass sie unter Umständen zum Nachweis geringster Mengen von freiem Jod in Lösungen Verwendung finden kann. (Centralbl. med. Wiss. 1889. p. 65; **38**, 1889. Rep. p. 131; **36**, 1889. p. 458.)

Ozongehalt der Seeluft. H. E. Schelenz fand bei Benutzung des Wurster'schen Verfahrens zum Nachweis des Ozons mittels Tetrapapiers (Jahresber. 1887. p. 214), dass die Luft Berlins 5 mal reicher an Ozon sei als die Nordseeluft am Meeresstrande bei St. Peter (auf der holsteinischen Halbinsel Eiderstedt) und diese wieder 3 mal so ozonreich sei als die Luft von Rendsburg. (**19**, 1889. p. 224.)

Das *Ozonwasser von Dr. Lender* soll nach C. Guldensteeden-Egeling nichts Anderes sein als ein 0,22 g Chlor im Liter enthaltendes Chlorwasser. (durch **134**, 1889, 301.)

In einer Abhandlung *„Die Verwendbarkeit des Ozons in der Therapie“* pflichtet A. Ganswindt dieser Ansicht bei; derselbe erhebt übrigens unter Hinweis auf die von Schelenz erhaltenen Resultate (siehe oben Ozongehalt der Seeluft) wohl berechtigte Zweifel über die Zuverlässigkeit der von Wurster angegebenen Methode zur Bestimmung des Ozons mittels Tetrapapier. (**36**, 1889. 201.)

Digitized by Google

Ueber die *Einwirkung von Ozon auf Kaliumjodidlösung* macht C. Guldensteeden-Egeling einige Bemerkungen im Anschluss an die Mittheilungen von Ganswindt. Daraus ergiebt sich, dass Ozonwasser, welches rothes Lackmuspapier, in Jodkaliumlösung getränkt, nicht blau färbt, auch kein Ozon enthält. Die ausführlichen Mittheilungen siehe **36**, 1889. p. 264.

Ueber *Untersuchung von Wasser* s. unter Nahrungs- und Genussmitteln.

Wasserstoffsuperoxyd. Für das *Wasserstoffsuperoxyd* schlägt C. F. Göhring den Namen „Wasseroxyd" vor, welcher auch den wissenschaftlichen Anforderungen entsprechen würde. (**38**, 1889. p. 590; **36**, 1889. p. 362.)

Zur *Darstellung von chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd aus dem gewöhnlichen Handelsprodukt* setzt man ersterem etwa 0,25 % möglichst reine syrupförmige Phosphorsäure zu, die geringe Säuremenge wird dann vorsichtig mit Barytwasser neutralisirt, wobei natürlich ein Ueberschuss von letzterem vermieden werden muss. Die klare Flüssigkeit wird durch Dekantation abgesondert und mit einem Ueberschuss von Barytwasser ausgefällt. Der Niederschlag von Baryumsuperoxyd wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann in destillirtem Wasser suspendirt und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis schwach saure Reaction eingetreten ist. Die überschüssige Säure wird durch sehr verdünntes Barytwasser entfernt, und nachdem sich das Baryumsulfat abgesetzt hat, wird schliesslich die klare Flüssigkeit abgezogen. Das so bereitete reine Wasserstoffsuperoxyd zeichnet sich durch grosse Haltbarkeit aus. (**75**, 1889. T. XX. p. 175; **19**, 1889. p. 954; **51**, 1889. p. 197.)

Ein *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd* wird von Traube angegeben. Beim Schütteln von Zinkamalgam mit Wasser und Luft entsteht neben Zinkoxydhydrat auch etwas Wasserstoffsuperoxyd (Schönbein); es tritt nach Traube deshalb nur wenig Wasserstoffsuperoxyd auf, da es im weiteren Verlaufe des Processes wieder durch das Zink zerstört wird. Der Process nimmt einen anderen Verlauf, wenn nach einem Traube patentirten Verfahren auch ein Erdalkali (Kalk) zugegen ist; es bildet sich sofort das Superoxyd des betreffenden Erdalkalis, das, da es unlöslich ist, durch Zinkamalgam nur wenig oder gar nicht zerlegt wird. Ein Zusatz von Kali ist dem Processe förderlich. Der Niederschlag (Calciumsuperoxyd und Zinkoxydhydrat) wird durch eine Säure, die mit Zink und Calciumoxyd unlösliche Niederschläge bildet, zerlegt, während gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Das Amalgam darf nur 1 Theil Zink, oder auch Cadmium, auf 1000 Theile Quecksilber enthalten. (**24**, 1889. R. 714; **36**, 1889. p. 766.)

Ueber die *Verdampfung von Wasserstoffsuperoxyd und den Nachweis desselben in der Luft* giebt Moritz Traube gelegentlich seiner Arbeit über das Verhalten der Ueberschwefelsäure gegen Stickstoff und über die Verdampfung des Wasserstoffsuper-

oxydes einige werthvolle Winke. Genannter Autor fand nämlich, dass eine Mischung von 70 %iger Schwefelsäure mit Ueberschwefelsäure (SO_4), deren disponibler Sauerstoff 48 mg betrug, in einer Flasche von 600 cc Rauminhalt an die Luft deutliche Spuren von Wasserstoffsuperoxyd abgab. Als schärfsten Indicator für dasselbe verwendete Tr. Papierstreifen, welche in eine Mischung von Jodzinkstärkelösung und Ferrosulfat (auf 2 cc ersterer kommen je 5 Tropfen 1 %ige Eisenvitriollösung) getaucht sind. Durch die Sauerstoff übertragende Kraft des Eisenvitriols kann auf diese Weise noch $^1/_{1000000}$ von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden, was ohne Anwendung von Eisen nicht mehr möglich ist. (**24**, 1889. p. 1528; **134**, 1889. p. 493; **36**, 1889. p. 566.)

Ueber die *Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds* als *Bleichmittel, Desinfectionsmittel* und *Konservirungsmittel* s. **32**, 1889. p 411; **51**, 1889. p. 227; **133**, 1889. p. 300; **99**, 1889. p. 702.

Schwefel.

Nach V. Meyer und Biltz ist die Molekulargrösse des Schwefels bei 1700° C. = S^2. (**24**, 1889. 725.)

Nach Th. Gross soll der Schwefel kein Element, sondern eine Kohlenstoffverbindung sein. (Aus Monatsh. f. Chemie durch **92**, 1889. S. 825.)

Beim Krystallisiren aus Alkohol erhielt Muthmann eine neue, vom monoklinen und rhombischen Schwefel *verschiedene Modification des Schwefels,* welche aber nur bei einer unter 40° liegenden Temperatur beständig zu sein scheint. Sie zeigt schwache Doppelbrechung und wird durch die geringste Berührung in rhombischen Schwefel verwandelt. (**134**, 1889. 642.)

Schwefelwasserstoff. de Forcrand und Villard haben ein krystallisirtes Hydrat $H^2S + 7H^2O$ dargestellt. (**43**, 1888. 1402; **19**, 1889. 470.)

Zum *Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Schwefel im Stassfurter Salzlager* von Emil Pfeiffer. (**19**, 1889. p. 1134.)

Eine neue Methode zur Darstellung von vollständig reinem Schwefelwasserstoff giebt J. Habermann. Derselbe giebt in einen Kochkolben 1 Theil Schwefelcalcium, 2 Theile krystallisirtes Chlormagnesium und so viel Wasser, dass ein dünner Brei entsteht. Der mit Gasableitungsrohr und Sicherheitsrohr (mit Natronlauge gefüllt) versehene Kolben wird erwärmt, wobei die Schwefelwasserstoffentwickelung stattfindet, die durch Vergrössern oder Verkleinern der Flamme geregelt werden kann. Eine Verunreinigung des Schwefelwasserstoffs mit Arsenwasserstoff ist ausgeschlossen. (**38**, 1889. Rep. 314; **36**, 1889. p. 762.)

Schwefelwasserstoffwasser hält sich nach C. Kreutz am besten, wenn man das mit Schwefelwasserstoff zu sättigende destillirte Wasser vor dem Einleiten des Gases kocht, um den Sauerstoff der Luft zu entfernen, der am meisten zersetzend auf den Schwefelwasserstoff einwirkt. Das noch kochend heisse Wasser

Digitized by Google

wird in 150—200 cc fassende Gläschen gefüllt, darin rasch abgekühlt und dann erst mit Schwefelwasserstoffgas vollständig gesättigt. Die Fläschchen werden mit einem guten Kork verschlossen, der über dem Halse glatt abgeschnitten wird. Dann erwärmt man den Hals der Flasche etwas und taucht ihn in geschmolzenes Paraffin oder Siegellack ein. (**124**, 1889. durch **134**, 1889. p. 792; **133**, 1889. p. 742.)

Nach Shilton wird *Schwefelwasserstoffwasser* zweckmässig durch einen Zusatz von 3 % Glycerin conservirt. (**37**, 1889. 235.)

Schweflige Säure. Schwicker bewies durch Darstellung der isomeren Doppelsalze und Aether die Richtigkeit der Formel $SO_2\left\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$ für die Schweflige Säure. (**24**, 1889. 1728.)

Schwefelsäure. Theorien über die Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern. Fr. Raschig nimmt bei dem Bleikammerprocess die Vermittlung der hypothetischen Dihydroxylaminsulfosäure in Anspruch. — G. Lunge weist die von Raschig gegen die Lunge'sche Theorie vorgebrachten Gründe zurück, betont, dass die sogenannte Dihydroxylaminsulfosäure eine hypothetische, nach Raschig selbst nicht existenzfähige Verbindung, während die Nitrosylschwefelsäure ein allbekannter, beständiger und in jedem Kammersystem reichlich vorhandener Körper ist. — In einem weiteren Aufsatz vertheidigt Raschig seine Ansichten und sucht u. A. experimentell zu beweisen, dass das wirksame Agens in den Kammern nicht Untersalpetersäure, sondern salpetrige Säure ist. —

In einer neuen Entgegnung tritt G. Lunge mit allem Nachdruck für seine bereits 1885 aufgestellte Theorie ein und hält mit Cl. Winkler u. A. die Untersalpetersäure für das eigentliche Kammergas. Die Schwefelsäurebildung beruht also auf einer Condensation von Schwefligsäure, Salpetrigsäure (zum Theil auch von Stickoxyd), Wasser und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und darauf folgende Spaltung dieser letzteren durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure in Schwefelsäure und Salpetrigsäure. (**7**, Bd. 241. p. 242 u. Bd. 248. p. 123; **24**, 1888. p. 76, 3233, 3226; **134**, 1889. p. 193 u. 205; **36**, 1889. p. 504; **19**, 1889. p. 81.)

Ueber die *Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen.* Nach Jannasch und Richards fällt aus Eisenoxydsalz enthaltender Lösung bei Zusatz von Baryumchlorid neben Baryumsulfat auch eine Doppelverbindung mit Eisen, das Baryumferrisulfat, die beim Glühen Schwefelsäure verliert. In derartigen Fällen muss deshalb das Untersuchungsmaterial mit Soda und Salpeter umgeschmolzen, die Schmelze gelöst und nach dem Abfiltriren des Eisenoxyds und nach Ansäuern des Filtrats die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt werden. Das Schmelzen muss über der Berzeliuslampe vorgenommen werden, da durch die Gasflamme ganz bedeutende Mengen Schwefelsäure in die Schmelzmasse gelangen. (**79**, 1889. p. 321; **38**, 1889; Rep. 153; **36**, 1889. p. 541; **19**, 1889. p. 651; **134**, 1889. p. 455.)

Digitized by Google

Ueber die *Hygroskopicität der Schwefelsäure* macht H. Unger interessante Mittheilungen. Um zu untersuchen, wie viel und wie lange die Schwefelsäure Wasser aufzunehmen, vermag, hat Verf. sechs nebeneinander hergehende Versuche angestellt und folgende Resultate erhalten: 1. Je grösser die Oberfläche, desto mehr Wasser vermag die Schwefelsäure aufzunehmen. 2. Je stärker die Säure, desto stärker die Hygroskopicität. 3. Die Wasseraufnahme geschieht ohne jede Erwärmung, es konnte auch nicht beobachtet werden, dass an der Grenze der denkbaren Hydrate die wasserentziehende Kraft zu- oder abnehme. 4. Verdunsten der Säure konnte nicht beobachtet werden. 5. 98 %ige Schwefelsäure nimmt etwa 13 Monate lang Wasser auf und zwar über das Doppelte des eigenen Gewichtes; wurde ein Gefäss mit engerer Oeffnung, welche den Zutritt der Luft zur Schwefelsäure nicht gestattete, gewählt, so nahm die Schwefelsäure bedeutend weniger Wasser auf. 6. Nachdem die Säure 13 Monate Wasser aufgenommen hat, beginnt ein Gleichgewichtszustand. Einestheils verdunstet Wasser aus der Schwefelsäure, diese wird dadurch wieder concentrirt und kann wieder die gleiche Menge Wasser anziehen. Dieses Spiel wiederholt sich. 7. Die Grenze der Aufnahmefähigkeit für Wasser liegt zwischen 20 und 30 % Schwefelsäure. (**36**, 1889. p. 607; **134**, 1889. p. 584.)

Concentrirte Schwefelsäure für den Transport so zu verdichten, dass sie nicht verschüttet werden kann, setzt Riekmann (Patent) so viel eines neutralen, durch Erhitzen entwässerten Salzes hinzu, als nöthig ist, um die in der Schwefelsäure enthaltene durch Berechnung gefundene Menge Wasser durch erneute Krystallisation der Salze zu binden. Hierzu eignen sich Phosphate der Alkalien, des Magnesiums, Zinks, Eisenoxyduls und Aluminiums, die als Pulver der Schwefelsäure zugemischt werden. (**38**, 1889. p. 34; **36**, 1889. p. 110.)

Stickstoff.

Zur *Darstellung von Stickstoff* werden nach Tichborne 10 g Kaliumnitrit und 10 g Ammoniumsulfat in einer ½ Liter fassenden Retorte mit aufwärts gestelltem Hals mit 40 cc Glycerin und 60 cc Wasser langsam erhitzt. Wenige Grade unter 100° beginnt die Stickstoffentwickelung. Der Stickstoff wird durch verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat gewaschen, um Spuren von Salpetrigsäure zu entfernen. Ein zu schnelles Erhitzen der Mischung ist zu vermeiden, da sonst leicht Ammoniak entwickelt wird. (**37**, 59. p. 171; **36**, 1889. p. 473; **134**, 1889. p. 408.)

Fehlerquellen bei der Stickstoffbestimmung mit Natronkalk von W. O. Atwater. Eine Arbeit, welche die Fehler berücksichtigt, welche je nach der Ausführungsart der Natronkalkverbrennung gemacht werden können. Es sind zu nennen die Länge des Rohres, die Höhe der Verbrennungstemperatur und die Art des hindurchgesogenen Gases. (Analyst 1889. März u. flgde.)

Digitized by Google

Als eine *Verbesserung der Kjeldahl'schen Methode der Stickstoffbestimmung* empfiehlt J. W. Gunning, an Stelle der Schwefelsäure, womit die organische Substanz bis zur möglichst vollständigen Lösung behandelt wird, eine Mischung aus 1 Theil Kaliumsulfat und 2 Theilen Schwefelsäure zu verwenden. Diese Mischung ist bei gewöhnlicher Temperatur halbfest, schmilzt aber leicht bei geringer Erwärmung und lässt sich dann als eine Flüssigkeit ausgiessen. 20 bis 30 cc dieser Mischung werden auf 500 bis 1000 mg der organischen Substanz verwandt und sonst wie üblich verfahren. Die vom Verfasser mitgetheilten analytischen Beläge zeigen die erhaltenen guten Resultate. (**88a**, 1889. 35; **134**, 1889. p. 132 u. 382; **99**, 1889. p. 235; **19**, 1889. p. 369; **36**, 1889. p. 316.)

Die *Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode bei hygienischen Untersuchungen* von Proskauer und Zuelzer. Darnach ist diese Methode in allen Fällen als Ersatz für das Will-Varrentrapp'sche Verfahren anzusehen; die Stickstoffwerthe fallen meist etwas höher aus. Die Erhitzung mit Schwefelsäure soll langsam eingeleitet und die Flamme so gestellt werden, dass keine Ueberhitzung der Gefässwandungen stattfinden kann. Zur schnellen und sicheren Durchführung der Oxydation bei Substanzen, die reich an organischen Stoffen sind, z. B. bei Nahrungsmitteln, Abwässern, und zur quantitativen Ueberführung ihres Stickstoffs in Ammoniak eignet sich für je 20 cc des angeführten Säuregemisches sehr gut die Verwendung von 0,5 g wasserfreiem Kupfersulfat oder -oxyd in Gemeinschaft mit 1 g Quecksilber. Für Substanzen, die nur geringe Mengen von organischen Stoffen enthalten, wie Bodenproben, oder deren organische Stoffe leicht zerstörbar sind, kann man auch das Kupferoxyd allein anwenden, um dann die Fällung mit Schwefelkalium zu umgehen. Der Zusatz von Benzoësäure oder Zucker zum Säuregemisch ist für die Nahrungsmittel-, Abwässer- und Bodenanalyse ohne Bedeutung und verzögert nur die Vollendung der Zerstörung der organischen Stoffe. Um Bodenproben mit grösserem Nitrat- (schon mitunter ca. 0,5 % KNO_3-) Gehalte zu analysiren, wird man der Jodlbauer'schen Methode (Ph. C. 29, 631) in der von Morgen ausgearbeiteten Modification vor anderen den Vorzug geben. In Abwässern lassen sich die Nitrate mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Platinchlorid zu Ammoniak reduciren, sobald deren Menge eine bestimmte Grenze nicht überschreitet; andernfalls ist es nothwendig, um den Gehalt an Gesammtstickstoff bez. organischem Stickstoff richtig zu erfahren, die Nitrate in geeigneter Weise zu zerstören, bez. für sich zu bestimmen. Zur Titrirung bewährte sich die mehrfach angegriffene Congolösung ebenso gut, wie andere Indicatoren. Das Wanklyn'sche Verfahren halten die Verf. als Ersatz für eine Stickstoffbestimmung durchaus ungeeignet. (**36**, 1889. p. 761.)

Zur *Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung* von G. Roch. Verwendet man eine Vorlage, welche man bei Bedarf kühlen kann,

Digitized by Google

so wird zunächst der Liebig'sche und jeder andere Kühler entbehrlich. Man kann dann auch die Röhre zwischen Destillirblase und Vorlage knieförmig biegen und so die Vorrichtungen zur Meidung von Ueberspritzen bei passender Regulirung der Flamme und bei Verwendung von nur einem oder zwei erbsengrossen Zinkstücken (nicht Spähnen) entbehren. Als Vorlage ist hierbei die alte Siewert'sche Vorrichtung am vortheilhaftesten, wobei zwei Fläschchen (am bequemsten zwei Erlenmeyer'sche Kolben von je 100 bis 150 cc Fassungsraum) durch eine zweifach rechtwinkelig gebogene Röhre verbunden sind, deren Enden in beiden Kolben bis dicht über den Boden reichen. In den zunächst stehenden Kolben giesst man 25 cc Normalsäure, die man mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt hat, u. s. w. (**36**, 1889. p. **48**.)

Reinigung der für Kjeldahl's Methode bestimmten Schwefelsäure von Stickstoffverbindungen nach G. Lunge. Meldola und Moritz haben vorgeschlagen, auf 10 cc der Schwefelsäure 0,05 g Kaliumnitrit zuzusetzen und $2^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunde lang zu erhitzen. L. weist nach, dass dieser Vorschlag in solcher Allgemeinheit ganz unbrauchbar ist, indem die Entfernung der überschüssigen Salpetrigsäure sehr schwer gelingt. Ist der Gehalt an Ammoniak bekannt, so ist diese Behandlung mit berechneten Mengen Nitrit allerdings auszuführen, aber entbehrlich, da man dann, wie schon Kjeldahl vorgeschlagen hat, eine Correctur anbringen kann. Das Ammoniak gelangt dadurch in die Schwefelsäure, dass die Fabrikanten zur Schonung ihrer Platingefässe der nitrosehaltigen Schwefelsäure Ammoniak zusetzen; je nachdem dessen Menge die der Nitrose übersteigt oder nicht, wird die eine oder die andere Verunreinigung in der Schwefelsäure bleiben. (**126**, 1888. p. 661; **36**, 1889. p. 122.)

Stickoxydulgas kann einfach, bequem und gefahrlos in folgender, von Campari angegebenen Weise gewonnen werden: Man erhitzt in einem Gasentwickelungskolben vorsichtig 50 g Stannochlorid mit 100 g Salzsäure von 1,21 spez. Gewicht und 9 g Salpetersäure von 1,38 spez. Gewicht bis zum beginnenden Sieden, wo dann für einige Augenblicke eine etwas stürmische, bald wieder aufhörende Gasentwickelung eintritt, die hauptsächlich durch Wasserdämpfe veranlasst ist und bald einem ganz ruhigen Gasstrom, aus reinstem Stickoxydul bestehend, Platz macht. Es werden hierbei gegen $1^1/_2$ Liter Gas erhalten auf Grund der Umsetzungsformel: $2HNO_3 + 4SnCl_2 + 8HCl = 5H_2O + 4SnCl_4 + N_2O$. Die genaue Einhaltung der angegebenen Gewichtsverhältnisse schützt vor zu stürmischer Entwickelung und vor jeder Explosionsgefahr. (**11**, 1888. 253; **19**, 1889. p. 139; **36**, 1889. p. 143; **134**, 1889. p. 3; **133**, 1889. p. 12.)

Für die *Bestimmung der Salpetersäure nach der Kjeldahl'schen Methode* macht O. Foerster folgenden Vorschlag. Derselbe nimmt zur Aufschliessung (von etwa 0,5 g Salpeter) 15 cc einer genau 6 %igen Phenolsulfonsäure, fügt darauf 1 bis 2 g unterschwefligsaures Natron hinzu und nach der Zersetzung des-

Digitized by Google

selben noch 10 cc Schwefelsäure und etwas Quecksilber. Die Erhitzung soll in 1½ Stunde beendigt sein, währt nach der Erfahrung des Ref. der Centralhalle aber länger. Als Vorlage ist ein Kugelapparat empfohlen; die Endkugeln müssen jedoch ziemlich gross sein, um das condensirte Wasser aufzunehmen. (**36**, 1889. p. 316).

Bestimmung der Salpetersäure mit Ferrosulfat von Bailhache. Als Apparat dient ein 250 cc fassender, geaichter Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen werden kann. In der einen Oeffnung des Pfropfens steckt eine 5 bis 6 cm lange, oben verjüngte Glasröhre, in der anderen ein fast bis auf den Boden des Kolbens gehendes, mit einem Hahne versehenes Trichterrohr, welches einerseits dazu dient, die auf Nitratgehalt zu prüfende Lösung einzuführen, andererseits die zu Anfang und gegen das Ende der Operation zuzusetzende Natriumbicarbonatlösung in regulirbarer Weise in den Apparat zu bringen. Die dabei frei werdende Kohlensäure vertreibt aus dem Ballon die Luft und schliesslich die lezten Spuren des Stickoxydes. Die Erhitzung des Apparates geschieht in einem Sandbade und ist besonders darauf zu achten, dass die Entwickelung des Stickoxydgases nicht zu stürmisch wird. Der Ferrosulfatlösung wird, um eine Verflüchtigung von Eisen zu verhindern, eine ziemlich beträchtliche Menge Schwefelsäure zugesetzt. Zur Ausführung der Bestimmungen sind die folgenden Lösungen erforderlich: 1. Eine Ferrosulfatlösung, die im Liter 100 g Ferrosulfat und 75 cc Schwefelsäure enthält. 2. Eine Kaliumbichromatlösung, enthaltend 17,85 g reines und trockenes Kaliumbichromat pro Liter. 3. Natriumnitratlösung, 50 g des reinen und trockenen Salzes an 1000 cc in Wasser oder besser in mit Natriumbicarbonat gesättigtem Wasser gelöst. 4. Eine kalt gesättigte Auflösung von Natriumbicarbonat. 5. Eine sehr verdünnte Lösung von Ferricyankalium, etwa 0,2 des Salzes auf 100 cc Wasser. Nach Austreibung des Stickoxydes wird das überschüssige Eisenoxydul mit der Kaliumbichromatlösung zurücktitrirt; es lässt sich dann hieraus die Menge des von der Salpetersäure oxydirten Eisenoxyduls und daraus schliesslich die Menge der Salpetersäure selbst berechnen. (**75**, T. XX. 1889. p. 107; **19**, 1889. p. 955; **134**, 1889. p. 539.)

Ein *neues Verfahren zur Darstellung von Alkalinitriten* giebt G. A. Le Roy an. Verf. mischt fein gepulvertes Baryumsulfid mit Kaliumnitrat und trägt das Gemisch in einen rothglühenden Tiegel ein. Die Zersetzung geht in folgender Weise vor sich: $4KNO_3 + BaS = 4KNO_2 + BaSO_4$. Der Schmelze wird das Nitrit durch Auslaugen mit Wasser entzogen, das Baryumsulfat wird auf bekannte Weise wieder zu Sulfid reducirt. (**43**, 1889. p. 1251; **75**, 1889. T. 20. p. 177; **19**, 1889. p. 954; **36**, 1889. p. 705; **134**, 1889. p. 455.)

Ein von Dunstan und Dymond angegebener *Apparat zur Bestimmung der Nitrite* besteht aus einer Kochflasche mit durchbohrtem Stöpsel, durch den ein Glasrohr führt, das mittelst eines

Digitized by Google

Kautschukschlauches mit einem kleinen Trichter verbunden ist; der Schlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. In die Flasche werden 5 cc 10 %ige Kaliumjodidlösung, 5 cc 10 %ige Schwefelsäure, 40 cc Wasser gegeben, die Flasche mit Stöpsel verschlossen und der Inhalt bei geöffnetem Schraubenquetschhahn zum Sieden erhitzt, bis sämmtliche Luft aufgetrieben ist. Dann wird gleichzeitig der Quetschhahn geschlossen und die Flasche vom Feuer genommen. Die Lösung des Nitrits (in Wasser oder Alkohol) wird nun in den Trichter gegeben und durch geringes Oeffnen des Quetschhahns in die Flasche gesogen und nachgespült, immer mit der Vorsicht, dass keine Luft mit in die Flasche gelangt. Hierauf wird das freigemachte Jod durch in gleicher Weise zuzugebende Thiosulfatlösung titrit. (**91**, 1889. p. 741; **134**, 1889. p. 159; **36**, 1889. p. 541.)

Ein Verfahren zur *Bestimmung der Nitrite,* anwendbar auch bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden, giebt Cuthbert Day an. Die Nitritlösung wird in einer Flasche mit Ammoniumchlorid kalt gesättigt, durch Einleiten von Kohlensäure alle Luft verdrängt, dann zum Sieden erhitzt und die entweichenden Gase über Quecksilber mit einer Schicht Kalilauge aufgefangen. Die Hälfte des erhaltenen Stickstoffes stammt aus dem Nitrit. (**24**, 1889. R. p. 575; **36**, 1889. p. 170.)

Bezüglich der *Bestimmung der Nitrite mit den Griess'schen Reagentien* machte C. Wurster die Beobachtung, dass die Farbstoffbildung fast momentan eintritt, sobald essigsaures Ammoniak vorhanden ist. Mit Naphtylamin und Sulfanilsäure ist dies Verhalten besonders auffällig, weniger bei dem Metaphenylendiamin. Aber auch hier zeigt das Ammoniumacetat die Eigenschaft, den Eintritt der Nitritreaction zu beschleunigen. Nach Zusatz des Ammoniaksalzes wird in wenigen Minuten schon die grösste Farbdichte erhalten, die sonst erst nach einer halben Stunde oder viel später eintritt. Bei Wasseruntersuchungen auf Nitrite empfiehlt Wurster deshalb einen Zusatz von Ammoniumacetat. Auf Veranlassung des Verfassers bringt Schuchardt in Görlitz beide Reagentien auf Nitrite als Reagenzpapier in den Handel, und zwar Metaphenylendiamin als „gelbes Griess'sches Reagenzpapier" und α-Naphtylamin und Sulfanilsäure als „rothes Griess'sches Reagenzpapier". Diese Reagenzpapiere sind zum Nachweise der Nitrite sehr geeignet. Spuren von Stickoxyd, die bei der Prüfung auf Salpetersäure mit Eisenvitriol und Schwefelsäure von dem Auge nicht bemerkt werden, lassen sich mit erwähnten Reagenzpapieren, zumal wenn sie mit Ammoniakacetatlösung benetzt sind, nachweisen. (**24**, 1889. p. 1909; **19**, 1889. p. 1039.)

Ueber den Nachweis der Salpetersäure und der salpetrigen Säure im Trinkwasser siehe Nahrungs- und Genussmittel (Wasser.)

Ammoniak. Nach Mund stellt man Ammoniak vortheilhaft dar durch Ueberleiten von Chlorammonium über glühendes

Digitized by Google

Nickeloxydul: $2\ NH^4Cl + NiO = NiCl^2 + H^2O + 2\ NH^3$. Das gebildete Nickelchlorür soll sich durch Wasserdampf bei 450° leicht regeneriren lassen. (**75**, 1889. T. XIX. S. 460; **19**, 1889. S. 660; **134**, 1889. S. 365.)

Neue Bestimmung des specifischen Gewichtes von Ammoniaklösungen. Nach neueren Untersuchungen von H. Grüneberg sowie von Lunge und Wiesnick kann über die Ungenauigkeit der Carius'schen Zahlen kein Zweifel mehr sein, da jetzt übereinstimmende Angaben von Wachsmuth, Grüneberg und Lunge-Wiesnick vorliegen. Die Letzteren geben nachfolgende Tabelle, deren Genauigkeit bei den höheren Concentrationen ± 0,12 %, bei den niederen ± 0,25 % geschätzt wird.

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei 15° nach Lunge und Wiesnick.

Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° grm	Korrection des spec. Gew. für ± 1°	Spec. Gew. bei 15°	Proc. NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15° grm	Korrection des spec. Gew. für ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Zum Gebrauche dieser Tabelle muss man die mit einem ge-

Digitized by Google

nauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Korrectionsziffern, welche die hinzuzufügende oder abzuziehende Zahl direkt angeben, auf 15° bringen. Doch darf die Beobachtungstemperatur nicht erheblich unter oder über 15° sein, weil sonst die Ausdehnungscoefficienten vermuthlich andere sein werden. Beispiel: Hat man bei 13° das specifische Gewicht = 0,900 gefunden, so muss man für 15° dasselbe um 2×0,00057, also um 0,001 niedriger, d. h. als 0,899 ansetzen, wodurch der Ammoniakgehalt sich um 1/3 % höher berechnet.

H. Grüneberg macht noch darauf aufmerksam, dass bei Anwendung von Lackmustinctur als Indicator ein wesentlicher Unterschied darin besteht, ob man die Säure zum Ammoniak oder umgekehrt das Ammoniak zur Säure giebt. Die Anwendung der Lackmuslösung als Indicator ist beim Sättigen des Ammoniaks mit Säure sehr unsicher, als Indicator empfiehlt sich besonders Methylorange. (**126**, 1889. Heft 7; **134**, 1889. p. 314; **51**, **1889**. p. 127; **36**, 1889. p. 340.)

Hydroxylamin ist ein neues wichtiges dermatotherapeutisches Heilmittel. Es ist durch das starke Reductionsvermögen ein heftiges Gift für niedrige Organismen und daher für die Hauttherapie, und zwar gegen Mykosen und bazilläre Erkrankungen der Haut sehr zu empfehlen. Medicinische Anwendung findet das chlorwasserstoffsaure Salz als Hydroxylaminum hydrochloricum, NH_2-(OH).HCl, welches farblose, hygroskopische Krystalle darstellt, die in Wasser, Alkohol und Glycerin löslich sind. Die Lösungen derselben röthen blaues Lackmuspapier, verändern Kongopapier jedoch nicht. Eichhoff verlangt von einem für den medicinischen Gebrauch bestimmten Präparate, dass es sich beim Erhitzen auf Platinblech vollständig verflüchtigt; es darf keine freie Salzsäure enthalten, also Kongopapier nicht blau färben; die wässerige Lösung darf weder durch Rhodankalium resp. Ferricyankalium verändert werden, noch auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag geben. Die alkoholische Lösung darf durch alkoholische Platinchloridlösung nicht gefällt werden. Verf. wendet es in folgender Form an: Hydroxylamin. hydrochlor. 0,1 g, Spir. Vini, Glycerini ana 50 g. Mit dieser Lösung werden die vorher mit Kaliseife gewaschenen kranken Hautstellen täglich drei- bis fünfmal bepinselt. (Therap. Monatsh. 1889. p. 3; Monatsschr. f pr. Dermat. 1889. p. 12; **19**, 1889. p. 713; **36**, 1889. p. 106.)

Fabry lässt den wässerigen oder spirituösen Lösungen des salzsauren Hydroxylamins, die er bei Psoriasis anwendet, zur Beseitigung eines durch etwaige Zersetzung des Hydroxylaminsalzes auftretenden Gehaltes an freier Salzsäure Calciumcarbonat zusetzen. (Therap. Monatsh. 1889. p. 338; **36**, 1889. p. 495.)

Eine neue Methode zur *Darstellung des Hydroxylamins* giebt Fr. Raschig an. Darnach wird in eine möglichst gesättigte Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit unter guter Kühlung mit Eis eine

Digitized by Google

Lösung von 2 Mol. Natriumbisulfit eingegossen, hierauf eine kalt gesättigte Lösung der zur Umsetzung erforderlichen Menge Kaliumchlorid beigemischt und das ganze der Krystallisation überlassen; es scheidet sich in 24 Stunden etwa die Hälfte der berechneten Menge von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium aus. Wird dieses in starker wässeriger Lösung einige Stunden lang gekocht, so wird es gespalten und es krystallisirt beim Eindampfen zuerst Kaliumsulfat und nachher Hydroxylammoniumsulfat aus. Durch Umsetzen mit der berechneten Menge Baryumchlorid wird salzsaures Hydroxylamin erhalten. (7, 241. p. 186; **36**, 1889. p. 106.)

Ueber die *Darstellung, Eigenschaften, Prüfung und Verordnungsweise von Hydroxylaminhydrochlorid;* von E. Ghillany. (**124**, 1889. p. 127; **51**, 1889. p. 102.)

Die *antiseptischen Eigenschaften des Hydroxylamins* von G. Marpmann. Das Hydroxylaminhydrochlorid ist das energischste aller bekannten Antiseptica. Obgleich an sich giftig, könnte es nach M. sogar zur Conservirung von Nahrungsmitteln etc. Verwendung finden, weil hierzu sehr geringe Mengen Hydroxylamin hinreichen und sich dasselbe ausserdem unter dem Einflusse des Lichtes und der Dauer der Aufbewahrung allmählich in indifferente Gase zersetzt. Nach Marpmann ist Hydroxylamin im Stande, noch in einer Verdünnung von 1:10000 etwa 10 Tage lang zu conserviren. Pneumoniekokken wurden durch Hydroxylamin in einer Verdünnung von 1:2000 zerstört. Die alkoholische Gährung wurde durch Hydroxylamin 1:200000 deutlich verzögert, durch 1:100000 kaum beeinflusst. (**36**, 1889. p. 245; **134**, 1889. p. 341; **133**, 1889. p. 299.)

Phosphor.

Die *Bestimmung der Molekulargrösse des Phosphors* durch Victor Meyer und Biltz hat kein abschliessendes Urtheil ergeben, da die bei 1700° erhaltenen Zahlen weder für P^2 noch für P^4 passen. (**24**, 1889. p. 725.)

Ueber die *Bestimmung der Phosphorsäure in Form von Wismuthphosphat.* Nachdem bereits früher Linossier (Bull. soc. chim. 1888. 50, 353; **75**, 1888. T. 18. p. 548; **19**, 1889. p. 283.) ein Verfahren veröffentlichte, bei welchem die Fällung der Phosphorsäure mittelst einer Wismuthlösung erfolgt, hat Schräges eine verbesserte Methode aufgefunden, welche durch Bender weiter ausgearbeitet wurde, und die gestattet, das Wismuthphosphat ohne Weiteres wägen zu können. M. C. Traub veröffentlicht die folgende Vorschrift hierüber: Das zu untersuchende Präparat wird in verdünnter Rhodanwasserstoffsäure gelöst, mit der doppelten Menge destillirten Wassers versetzt und so lange von der Wismuthlösung (siehe unten) zugesetzt, bis die über dem entstehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit gelb gefärbt ist — ein Zeichen, das sämmtliche P_2O_5 gefällt ist. Der Niederschlag wird auf einem Filter zunächst mit einer Mischung von 1 Theil Rhodan-

Digitized by Google

wasserstoffsäure auf 2 Theile Wasser ausgewaschen, bis der Filterrand vollkommen weiss geworden ist. Die Säure wird hierauf mit reinem Wasser verdrängt und das Filter bei 100° getrocknet. Nach dem Verbrennen des Filters wird die Asche mit Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel geglüht, bis Alles rein weiss geworden ist. Die Gewichtszunahme $BiPO_4$ ergiebt $P_2O_5 = 2 BiPO_4$. Gegenüber der Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat werden nur um ein Geringes niedrigere Zahlen erhalten, dagegen übertrifft die Methode diejenige mittelst Uran bedeutend an Genauigkeit. (**51**, 1888. p. 382; **134**, 1889. p. 87 u. 315.)

Ueber die *Phosphorwolframsäure,* das viel benutzte Reagens auf Alkaloïde, ist eine bemerkenswerthe Arbeit von C. H. Brandhorst und K. Kraut veröffentlicht worden. (**7**, 1889. **249**. p. 373—350; **134**, 1889. p. 165.)

Arsen.

V. Meyer und Biltz erhielten bei Bestimmung der Molekulargrösse des Arsens für den Werth As^2 passende Zahlen. (**24**, 1889. p. 725.)

Nachweis kleinster Mengen von Arsen; von F. A. Flückiger. Aus der umfangreichen Abhandlung des Verf. mögen folgende Mittheilungen hier Platz finden. Arsennachweis nach Marsh und Berzelius, d. h. durch Erzeugung der bekannten Arsenflecken und -Spiegel. Nach Angaben früherer Untersucher lassen sich mit Hülfe dieser Methoden etwa noch 0,01 mg Arsen nachweisen. Zu Täuschungen kann ein Arsengehalt der benutzten Glasgefässe, auch ein Bleigehalt des Glases der Glühröhre führen. Falls es sich darum handelt, kleinste Mengen von Arsen nachzuweisen, so ist diese Methode nicht mehr als zeitgemäss zu betrachten, sie gehört streng genommen in die Rumpelkammer! (?) — Die Methoden von Reinsch (Niederschlagen des As auf Kupfer) und von Bettendorff (Reduction durch Zinnchlorür) entbehren gleichfalls der nothwendigen Schärfe. Die Ersetzung des Zinks durch ein anderes Metall (Cadmium, Magnesium, Aluminium, Eisen) lässt sich nicht ermöglichen. — Der Nachweis durch nascirenden Wasserstoff aus alkalischer Quelle (z. B. mittelst Natriumamalgam) ist nicht so scharf wie derjenige durch Wasserstoff aus saurer Quelle. Die frühere Angabe Reichardt's, es lasse sich durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle die Arsensäure zu Arsenwasserstoff nicht reduciren, ist indessen unzutreffend. — Die Einwirkung, welche Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid ausübt, beschreibt Flückiger wie folgt: Dem Arsenwasserstoff dargeboten färbt sich ein mit Sublimatlösung betropfter Streifen Filtrirpapier anfangs schön gelb, bei längerer Einwirkung braun; der gelbe Fleck ist niemals so lebhaft und stark gelb wie der, welcher sich bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf eine conc. Silbernitratlösung bildet, er erleidet aber weder durch das Licht, noch durch Wasser eine weitere Veränderung, wenn davon abgesehen wird, dass er am Ende auch ver-

Digitized by Google

schwinden kann, falls er tagelang dem grellsten Sonnenlicht ausgesetzt bleibt. Vor dem Silberpapier bietet das Sublimatpapier den Vortheil, dass man die Prüfung lange andauern lassen und stundenlang beobachten kann, was bei Silberpapier ja nicht möglich ist. Freilich leistet diese Sublimatprobe nicht ganz so viel wie die Silberprobe, man kann mit ersterer bis zu $^1/_{500}$ mg As_2O_3 erkennen, mit letzterer bekanntlich $^1/_{1000}$ mg. Phosphor, Schwefel und Arsen müssen, wie bei der Prüfung mit Silberpapier, ausgeschlossen sein. Ob Wasser oder Weingeist zum Auflösen des Sublimats dient und welche Stärke die Lösung hat, ist ohne grossen Einfluss auf die Reaction. Auch andere Quecksilberverbindungen, die gleichfalls durch Arsenwasserstoff zersetzt und gefärbt werden, haben keinen Vorzug vor dem Sublimat. Welche Zusammensetzung die neue Verbindung hat, ist noch nicht festgestellt, die frühere Annahme, dass die Reaction nach der Gleichung $6HgCl_2 + 2AsH_3 = 6HCl + 6HgCl + As_2$ verlaufe, genügt nicht zur Erklärung der auftretenden Farbenerscheinungen. — Die Prüfung von Geweben und Tapeten auf Arsen erfolgt am einfachsten in der Weise, dass man dieselbe mit Ammoniak auszieht, die Filtrate verdampft und die Lösung der Rückstände nach dem Gutzeit'schen Verfahren prüft.

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen stellt Flückiger in folgenden Sätzen zusammen: 1. Zur Nachweisung kleinster Mengen von Arsen übertrifft das von Gutzeit angegebene Verfahren alle anderen an Schärfe, an Einfachheit und an allgemeiner Brauchbarkeit; es beruht auf der Bildung der gelben Verbindung $AsAg_3(NO_3Ag)_3$. $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 (= $^1/_{757}$ mg As) lässt sich mit Hülfe der Gutzeit'schen Reaction sehr wohl erkennen. 2. Kaum steht der letzteren an Schärfe nach das auf der Anwendung von Quecksilberchlorid anstatt des Silbernitrates beruhende Verfahren, welchem übrigens der Vorzug zukommt, durch Licht und Wasser nicht beeinflusst zu werden. — 3. Die Entwickelung des Wasserstoffes ist besser vermittelst angemessen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure vorzunehmen, als vermittelst Natriumamalgam. — 4. Selbst das für rein ausgegebene Zink enthält gewöhnlich noch Spuren von Schwefelzink, wodurch Täuschung veranlasst wird. Mit verdünnten Säuren zusammengebracht, giebt solches Zink Schwefelwasserstoff aus; sehr geringe Mengen des letzteren liefern mit Silbernitrat wie mit Quecksilberchlorid nicht schwarze Flecke, sondern Flecke von gleicher Farbe, wie die durch AsH_3 hervorgerufenen. — 5. Zeigen sich gelbe Flecke auf Papier, das mit gesättigter Silbernitratlösung getränkt ist, oder gelbe bis braune Flecke auf Sublimatpapier, so ist dadurch die Anwesenheit von AsH_3 in dem Wasserstoffstrome, welchem man das Papier aussetzt, nur dann als bewiesen zu erachten, wenn das zu diesem Zwecke verwendete Zink in Wirklichkeit rein ist. — 6. Die Reinheit des Zinks erkennt man daran, dass das aus ungefähr 10 g (2 g B.) des Metalles mit verdünnter Salzsäure entwickelte und während 2 Stunden in oben angegebener Weise auf Silbernitratpapier und

Digitized by Google

Sublimatpapier wirkende Gas bei Lichtabschluss keine Veränderung hervorruft. — 7. Es ist dringend wünschenswerth, dass die Industrie Zink in Stangen von höchtens 5 mm Dicke herstelle, welches sich, in der eben erwähnten Weise geprüft, frei von Schwefel, Arsen, Phosphor und Antimon erweise. — 8. Unter dieser Voraussetzung verdient die Anwendung von Papier, das mit Silbernitrat oder mit Sublimat getränkt ist, den Vorzug vor allen anderen zum Nachweise von Arsen empfohlenen Methoden. — 9. Auf diesen Vorzug hat das eben erwähnte Verfahren auch deswegen Anspruch, weil die Bedingungen, unter welchen die betreffenden Prüfungen auszuführen sind, viel genauer eingehalten werden können, als bei der Methode von Marsh. Die mit bestimmten Mengen Zink und abgemessenen Mengen Säure innerhalb des vorzuschreibenden und leicht einzuhaltenden Zeitraums beobachteten Erscheinungen stellen demgemäss auch vergleichbare Ergebnisse dar, welche nach Marsh nicht wohl erreichbar sind. (**19**, 1889. p. 1; **134**, 1889. p. 73; **51**, 1889. p. 137; **36**, 1889. p. 87; **124**, 1889. p. 163; **101**, 1889. p. 71; **99**, 1889. p. 284; **133**, 1889. p. 104 u. 119; **92**, 1889. p. 163.)

Wie ersichtlich, stimmen diese Ergebnisse hinsichtlich des Gutzeit'schen Verfahrens fast völlig mit den Resultaten überein, zu welchen H. Beckurts auf Grund zahlreicher Versuche schon vor einigen Jahren gelangt ist. (s. Jahresber. 1883/4 p. 465 u. f.).

F. A. Flückiger hat weiterhin in einer grösseren Reihe von Versuchen die Brauchbarkeit der drei bekannteren Methoden zum Nachweis von Arsen in chemisch-pharmaceutischen Präparaten: das Bettendorff'sche Reagens, die Schwefelwasserstoffprobe und die Silbernitrat- (nach Gutzeit) oder Quecksilberchloridprobe (nach Flückiger) einer vergleichenden Prüfung unterzogen und ist zu dem Schlusse gelangt, dass mit wenigen Ausnahmen die Bettendorff'sche Probe vollauf genügt, in vielen Fällen sich sogar als entschieden sehr zweckmässig erweist. Die Empfindlichkeit des Bettendorff'schen Reagens steht zwischen Schwefelwasserstoff und Silbernitrat oder Quecksilberchlorid und ist, nach Ansicht des Verf., da sie $^1/_{100}$ mg As_2O_3 genau erkennen lässt, gewiss als ausreichend zu erachten, während die Schärfe der anderen beiden Methoden in manchen Fällen weit über die praktischen Bedürfnisse hinausgeht. — Das Bettendorff'sche Reagens, eine Auflösung von Zinnchlorür in starker Salzsäure, stellt man sich am besten in der Weise her, dass man Zinnsalz mit wenig Salzsäure zu einem dünnen Brei anreibt und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung einleitet. Der Chlorwasserstoff wird dadurch entwickelt, dass man in Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. Salzsäure von 1,58 spec. Gew. tropfen lässt. Die fertige Zinnchlorürlösung besitzt alsdann ein spec. Gew. von 1,45 und raucht an der Luft. Waren die dazu verwandten Materialien arsenhaltig, so scheiden sich braune oder schwarze Flocken von Arsen aus, nach deren Beseitigung die Flüssigkeit als arsenfrei angesehen werden darf. — Verf. hat die Brauchbarkeit des Bettendorff'schen

Digitized by Google

Reagens an folgenden Präparaten erprobt: Salze des Natriums und Kaliums, Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Brechweinstein, Wismuthnitrat, Alaun, Eisenchlorid, Glycerin, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure. — Für metallisches Eisen, Goldschwefel, Zinkoxyd, Alaun und Salpetersäure eignet sich die Zinnchlorürprobe nicht. (**14**, 1889. p. 726; **36**, 1889. p. 568; **134**, 1889. p. 489; **51**, 1889. p. 293; **133**, 1889. p. 597 u. 614.)

Zum *Nachweis kleinster Mengen von Arsen* empfiehlt E. Ritsert, die oben erwähnte Gutzeit'sche Reaction dahin abzuändern, dass man den Arsenwasserstoff auf mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtetes Papier einwirken lässt. Je nach der Menge des sich entwickelnden Arsenwasserstoffes entsteht auf dem Papier ein mattbrauner bis schwarzbrauner Fleck; hat man Pergamentpapier aufgelegt, welches mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtet war, so bildet sich ein glänzender Metallspiegel, ähnlich dem im Marsh'schen Apparate erzeugten. Die Vortheile dieser Abänderung liegen darin, dass die Reaction weder durch Wasser noch durch Säuredämpfe beeinflusst wird, ferner wirkt das Papier selbst auf ammoniakalische Silbernitratlösung nicht so zersetzend als auf wässerige ein. Die der Gutzeit'schen Reaction anhaftenden Uebelstände, dass Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff in ganz ähnlicher Weise einwirken, sind auch bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung vorhanden. Erstere beiden Verbindungen können in bekannter Weise durch Jodlösung beseitigt werden, die Bildung von Antimonwasserstoff wird aber dadurch nicht verhindert. Nach den von Ritsert angestellten vergleichenden Versuchen liegt die Grenze der praktischen Nachweisbarkeit nach der Gutzeit'schen Reaction bei $^1/_{1000}$ mg, während bei Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung noch $^1/_{10000}$ mg gut nachgewiesen werden kann. (**134**, 1889. p. 368; **19**, 1889. p. 708; **36**, 1889. p. 434; **124**, 1889. p. 398; **99**, 1889. p. 758.)

Eine von J. Mayrhofer angegebene *Methode zur schnellen quantitativen Bestimmung von Arsen in Konditoreiwaaren und Gebrauchsgegenständen* beruht darauf, dass das bei der Wasserstoffentwicklung aus arsenhaltigen Materialien sich entwickelnde Arsenwasserstoffgas in titrirte Silberlösung geleitet und nach Beendigung des Processes das unzersetzte Silbersalz zurücktitrirt wird. In der Entwickelungsflasche werden 20 g chemisch reines Zink mit 30 cc chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure übergossen, um einen mässig lebhaften Wasserstoffstrom zu erzeugen. Starke Entwickelung ist unnöthig. Sobald die Gasentwickelung im Gange ist, wird vermittelst eines Scheidetrichters, der annähernd 100 cc fasst, die zu untersuchende Lösung tropfenweise in die Gasentwickelungsflasche gebracht und zwar wird der Zufluss durch den Glashahn so regulirt, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit nach etwa 3 Stunden in den Apparat gelangt ist. Als Vorlage benützt man einen Kugelapparat (Peligot'sche Röhre) mit 6 Kugeln.

Digitized by Google

Man legt $^1/_{100}$ Normal-Silberlösung vor und titrirt mit $^1/_{100}$ Rhodanlösung zurück. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung $\times$ dem Arsentiter ergiebt die Menge des Arsens. 1 cc $^1/_{100}$ Silberlösung = 1 cc $^1/_{100}$ Rhodanlösung = 0,000125 g Arsen. Diese Methode hat sich für geringe Mengen Arsen völlig brauchbar erwiesen, auch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff sollen keinen Einfluss auf das Resultat ausüben. Zum Nachweis des Arsens verwendet man 20 g Zuckerwaaren. Es hat sich ferner als unnöthig erwiesen, die Zerstörung der organischen Substanz, welche etwa 100 cc concentrirter Salpetersäure erfordern würde, vorzunehmen. Die Gegenwart der organischen Substanz verhindert nicht die Entwickelung des Arsenwasserstoffs, sondern verlangsamt dieselbe nur. — Bei Geweben verfährt man in der Art, dass man 100 bis 400 qcm in kleine Stücke geschnitten, in einem Becherglas mit so viel reiner Salzsäure übergiesst und eine Stunde (nicht länger) bei gewöhnlicher Temperatur auszieht, darauf filtrirt und direct im Marsh'schen Apparat wie oben angegeben behandelt. (VII. Ber. bayr. anal. Chemiker 1889. p. 141; **36**, 1889. p. 387; **134**, 1889. p. 246; **133**, 1889. p. 393; **99**, 1889. p. 550.)

Ueber eine *schnell auszuführende quantitative Bestimmung des Arsens* von Ed. Polenske. Die Methode wird mit Hülfe des Marsh'schen Apparates und durch Wägung des erhaltenen Arsenspiegels ausgeführt. Die Substanz (10 g von Backwaare, Gewebe etc.) wird in einer Porzellanschale mit 20 cc conc. Schwefelsäure und 3 cc rauchender Salpetersäure bis zum Auftreten starker Nebel, unter gleichzeitigem Zerreiben, erhitzt, dann mit 100 cc Wasser versetzt und $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Man filtrirt, laugt das Filter noch aus und dampft die gewonnenen Auszüge auf ca. 100 cc ein, worauf diese Flüssigkeit am besten in ein Kjeldahl'sches, 300 cc fassendes Kölbchen übergeführt wird. Man verfährt mit derselben wie bei der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung, indem man sie, ev. unter allmäligem Zusatz von rauchender Salpetersäure, bis zur Zerstörung der organischen Stoffe erhitzt. Dann wird die Salpetersäure durch Erhitzen der Masse in einer Porzellanschale entfernt. Diese Flüssigkeit gelangt in den Marsh'schen Apparat. Das zum Glühen bestimmte Glasrohr hat eine etwas andere Gestalt, wie das von Marsh angegebene. Die Entwickelung des Arsenwasserstoffs geschieht in einer ca. 250 cc fassenden cylindrischen Flasche, die mit 80 bis 100 g Zink beschickt ist. Um das Arsen quantitativ als Arsenwasserstoff zu gewinnen, muss die das Arsen enthaltende Flüssigkeit in 100 cc ca. 20 cc conc. Schwefelsäure enthalten, darf ferner die Menge des Arsens 4 bis 5 mg in 100 cc nicht übersteigen, muss letztere Lösung tropfenweise mittelst einer Bürette zugesetzt werden (etwa 0,5 bis 1 cc in der Minute), und dürfen keine, die lebhafte Wasserstoffgasentwickelung hemmenden Substanzen (organische Stoffe, welche einen zähen Schaum bilden, grössere Mengen von Metallsalzen, die sich auf dem Zink nieder-

Digitized by Google

schlagen) zugegen sein. Das entwickelte Gas wird durch Bleinitrat gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und nach dem Passiren des Glührohres in Silberlösung geleitet, die anzeigt, ob aller Arsenwasserstoff zersetzt worden ist. Die Materialien werden zunächst durch ½stündiges Erhitzen des Rohres an zwei Stellen, an einer derselben mit zwei Flammen, geprüft. Beim Versuch selbst werden zwei Stellen des Rohres mit drei Flammen erhitzt. Der Arsenspiegel wird an eine enge Stelle des Rohres zusammengetrieben, diese Stelle abgeschnitten und gewogen. Darauf löst man den Arsenspiegel in etwa 1 cc conc. Salpetersäure, wäscht das Röhrchen aus, trocknet, wägt zurück und erfährt so die Arsenmenge. (Arb. d. Kais. Ges.-Amts Bd. 5. p. 357; **134**, 1889. p. 299; **36**, 1889. p. 388; **101**, 1889. p. 143; **99**, 1889. p. 551.)

Ueber den *Nachweis des Arsens mit Hülfe des Marsh'schen Apparates als Beitrag zur forensisch-chemischen Analyse* von J. Klein. Verf. vereinigte zu diesem Behuf auf eigne Art die Gutzeit'sche Methode mit der Marsh'schen. Während nach der Gutzeit'schen Methode Arsenwasserstoff auf Silbernitratpapier einwirkt, nimmt Klein pulverförmiges Silbernitrat, welches er auf Glaswolle vertheilt in die Röhre des Marsh'schen Apparates bringt. Ebenso wie Silbernitratpapier wird auch Silbernitrat in Pulverform von Arsenwasserstoff gelb gefärbt. Auf diese Weise kann er in derselben Röhre nach dem Marsh'schen Verfahren durch Erhitzen der Röhre die Ausscheidung metallischen Arsens und nach dem Gutzeit'schen Verfahren durch die Gelbfärbung des Silbernitrates den Arsennachweis liefern. Um die mit pulverförmigem Silbernitrate zu versehende Glaswolle hinter die verengte Stelle der Reductionsröhre bringen zu können, hat er die ursprüngliche Marsh'sche Röhre an der Stelle, welche zwischen der Verengerung und dem zu einer Spitze ausgezogenen Ende liegt, zerschnitten und nach dem Füllen mit Glaswolle und Silbernitrat wieder mit dem andern Theile der Reductionsröhre durch einen Gummischlauch verbunden. Die ausgezogene Spitze gestattet das Anzünden des Wasserstoffgases und bei Arsengehalt die Herstellung von Spiegeln und ferner kann durch diese Spitze das Gas in Silberlösung geleitet werden. (**19**, 1889. p. 913; **134**, 1889. p. 584; **36**, 1889. p. 592; **101**, 1889. p. 260; **133**, 1889. p. 700; **99**, 1889. p. 953 u. 973.)

Ueber den *Arsengehalt der Futterknochenmehle und dessen Bestimmung* berichtet H. Fresenius. Zur quantitativen Bestimmung des durch Behandeln mit roher arsenhaltiger Salzsäure in die Futterknochenmehle gelangten Arsengehaltes empfiehlt Verf. die von R. Fresenius und E. Hinto angegebene Methode, welche er derartig zur Ausführung bringt, dass er 10 g Substanz mit 100 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht in einer Retorte übergiesst, das Knochenmehl sich grösstentheils lösen lässt und dann nach Zusatz von 5 cc einer kalt gesättigten, wässerigen Eisenchlorürlösung bis auf einen kleinen Rückstand abdestillirt. Es gelingt so, alles Arsen in Arsentrichlorid überzuführen, welches

Digitized by Google

sich im Destillat findet, woraus es durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach den Regeln der quantitativen Analyse als Dreifachschwefelarsen gewogen wird. Verfasser fand, dass sämmtliche 25 von ihm untersuchte Proben von Futterknochenmehl arsenhaltig waren, und zwar schwankte der Gehalt zwischen 0,028 bis 0,17 % metallischen Arsens. (**125**, 1889. p. 64; **19**, 1889. p. 38 u. 272; **36**, 1889. p. 57.)

Ueber den *Arsengehalt des Glases und der Alkalien* wie über die *Einwirkung starker Säuren auf arsenhaltiges Glas* haben John Marshall und Charles Pott Untersuchungen angestellt. Verfasser fanden mit einer Ausnahme in allen von ihnen untersuchten Glassorten Arsen und zwar 0,095—0,446 %. Alle von ihnen untersuchten Natronlaugen enthalten gleichfalls Arsen, während vier Proben Kalilauge frei davon waren. Bei längerer Aufbewahrung von arsenfreier Kali- oder Natronlauge nahm dieselbe Arsen aus dem Glase auf. Starke Schwefelsäure und Salzsäure nahmen selbst bei sehr langer Berührung mit arsenhaltigem Glase kein Arsen aus demselben auf. Ebenso verhielten sich auch Lösungen von Ammoniak, chlorsaurem Kali, Salpeter und Chlorbaryum. (Amer. chem. Journ. 1889. p. 425; **134**, 1889. p. 691; **133**, 1889. p. 727; **36**, 1889. p. 282.)

Ueber *Arsenvergiftung durch grüne Lichter* bringt die „Medical Press and Circular" Mittheilungen. An einem Weihnachtsfeste erkrankte eine grosse Zahl von Kindern, welche um einen brennenden Christbaum versammelt waren, trotzdem sie sich keineswegs durch Esswaaren den Magen verdorben hatten. Die Untersuchung ergab, dass die grünen Christbaumlichter mit Scheele'schem Grün, die rothen dagegen mit Zinnober gefärbt waren. (**103**, 1889. No. 4; **19**, 1889. p. 717.)

Arsenhaltiges Bonbonpapier. Vergiftungserscheinungen, welche sich bei Kindern nach dem Genuss von Bonbons einstellten, führten zur Untersuchung der letzteren durch van Hamel-Roos. Es zeigte sich dabei, dass die Bonbons durch ihre Umhüllung stark arsenhaltig geworden waren, da das grüne Papier, welches zum Einwickeln benutzt worden war, etwa 20 % Scheele'sches Grün enthielt. (**96**, 1888. December; **134**, 1889. p. 15.)

Arsenik in Tapeten von H. Galloway. Verf. sucht die Frage zu beantworten, in welcher Menge und in welcher Verbreitung Arsenik in Tapeten vorhanden ist, und ob die Gesundheit dadurch irgendwie beschädigt wird. (**51**, 1889. p. 361.)

Ueber *arsenfreie Chemikalien* macht P. Lohmann Mittheilung. Bezüglich der für den Arsennachweis gebrauchten Reagentien erwähnt L., dass man sich im Nothfalle, wenn im Handel kein arsenfreies Zink zu erhalten ist, solches dadurch herstellt, dass man reines Zinkoxyd mit Cyankalium im Porzellantiegel durch Schmelzen reducirt. Betreffs der arsenfreien Salzsäure zieht L. vor, sich dieselbe aus reinem Kochsalz und reiner Schwefelsäure selbst zu destilliren. Die sogenannte reine Salzsäure des Handels ist häufig zinnhaltig, da sie mittelst Zinn von Arsen be-

Digitized by Google

freit wird; beim Destilliren mit chlorsaurem Kali wird dann ein zinnhaltiges Destillat gewonnen. Die Chlorsäure, die nach Jeserich's Methode zum Zerstören organischer Stoffe benutzt wird (12 Stunden langes Stehenlassen der organischen Stoffe mit genügender Menge Chlorsäure vom spec. Gew. 1,2, darauf Zusatz von Salzsäure und 12stündiges Stehenlassen, darauf während 2 Stunden zeitweiliges Erwärmen bis zur Chlorentwickelung, dann Austreiben des Chlorgases auf dem Wasserbad etc.), ist ebenfalls nach der Gutzeit'schen Methode auf Arsen zu prüfen. Die Chlorsäure darf hierzu nur in ganz verdünntem Zustande verwendet werden, da sonst Chlor entwickelt wird. Die Chlorsäure enthält, von der Bereitung aus chlorsaurem Baryt und Schwefelsäure herstammend, immer Baryt, da sie beim Eindampfen explodirt, sobald sie Schwefelsäure enthält. Der Barytgehalt ist nöthigenfalls in Rechnung zu ziehen. (**134**, 1889. p. 274; **36**, 1889. p. 359; **92**, 1889. p. 433.)

Ueber die *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure und die Bildung von Sulfoxyarsensäure* hat L. W. Mc Cay folgende wichtigen Beobachtungen gemacht. Als Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine angesäuerte Arsensäurelösung können auftreten: Sulfoxyarsensäure oder Arsenpentasulfid oder eine Mischung von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel. A. Sulfoxyarsensäure ist das Endproduct, wenn die Menge des auf die Arsensäure einwirkenden Schwefelwasserstoffes sehr viel geringer ist, als die Menge der vorhandenen Arsensäure. (Mc Cay.) — B. Arsenpentasulfid ist das Endproduct, wenn die Lösung der Arsensäure mit H_2S gesättigt wird und einige Zeit gesättigt bleibt. Man kann hier vier Fälle unterscheiden: a) Arsenpentasulfid bildet sich, wenn die Arsensäurelösung warm gehalten und ein rapider Strom von H_2S längere Zeit durchgeleitet wird. (Bunsen.) b) Arsenpentasulfid wird gebildet, wenn die Arsensäurelösung in eine Flasche gebracht, dieselbe fast ganz mit aufgekochtem kalten Wasser gefüllt und nun H_2S bis zur Sättigung eingeleitet wird. Die Flasche wird dann sorgfältig verkorkt und eine Stunde lang in kochend heisses Wasser gestellt. (Mc Cay.) c) Arsenpentasulfid wird gebildet, wenn durch eine kalte Arsensäurelösung längere Zeit ein rapider Strom von H_2S geleitet wird. (Brauner und Tomicek.) d) Arsenpentasulfid wird gebildet, wenn die kalte Arsensäurelösung in eine Flasche gebracht, dieselbe mit reinem Wasser aufgefüllt und nach Sättigung mit H_2S und sorgfältiger Verschliessung der Flasche zwei Wochen zur Seite gesellt wird. (Mc Cay.) — C. Ein Gemenge von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel ist das Endproduct, wenn die warme oder kalte Arsensäurelösung nicht vollständig mit H_2S gesättigt ist. Wirkt H_2S auf Arsensäure ein, so bildet sich zuerst Sulfoxyarsensäure. Letztere nun wird an den Stellen der Flüssigkeit, welche temporär mit H_2S gesättigt sind, in Arsenpentasulfid umgesetzt, welches niederfällt. Andere Mengen der Sulfoxyarsensäure werden wahr-

Digitized by Google

scheinlich in arsenige Säure, Wasser und Schwefel umgewandelt. Die arsenige Säure wird dann durch Einwirkung von H_2S als Trisulfid gefällt. Autor ist der Ansicht, dass die Bildung der arsenigen Säure nicht auf einer Reduction der Arsensäure, sondern einer Spaltung der Sulfoxyarsensäure beruht. — *Sulfoxyarsensäure* ist, wie Mc Cay nachgewiesen hat, im freien Zustande existenzfähig. Die Lösung wird aber nicht, wie Preis angiebt, beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Arsenpentasulfid zersetzt, sondern es bildet sich, wie Mc Cay mehrmals beobachtet hat arsenige Säure, Wasser und Schwefel. (Amer. Chem. Journ. Vol. X. No. 6; **19**, 1889. p. 659.)

Quantitative Trennung von Arsen und Antimon von O. Koehler. Anknüpfend an ein schon von Rose bedingungsweise vorgeschlagenes Verfahren trennt Koehler Arsen und Antimon dadurch, dass er in die heisse, reichlich mit concentrirter Salzsäure versetzte Lösung beider Metalle Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitet, den zusammengeballten Niederschlag von As_2S_3 und Sb^2S^3 sofort durch ein mit Salzsäure angefeuchtetes Filter filtrirt und mit verdünnter Salzsäure (1:3) wäscht. Waschen mit Wasser ist zu vermeiden. Auf diese Weise soll es gelingen, das Arsen quantitativ abzutrennen, während alles Antimon in Lösung bleibt. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung von wenig Arsen neben viel Antimon. (**19**, 1889. p. 407; **134**, 1889. p. 341; **36**, 1889. p. 377; **133**, 1889. p. 313.)

Ueber *arsenfreien Wasserstoff* s. unter Wasserstoff.

Das in Frankreich längere Zeit verwandte *Goldarseniat* ist nach Carles ein Gemenge von Goldchlorid und Natriumarseniat. (**75**, 1889. I. p. 374.)

Antimon.

Biltz und V. Meyer erhielten bei den Versuchen, das Molekulargewicht des Antimons bei 1700° zu bestimmen, kein sicheres Resultat. Die erhaltenen Zahlen stimmen weder für Sb^2 noch Sb^4. (**24**, 1889. p. 725.)

Ueber den *Nachweis des Antimons als Beitrag zur forensisch-chemischen Analyse* von J. Klein. Verf. befürwortet zur Erkennung des Antimons die Reaction mit Jodkalium, wobei durch die Anwesenheit von Antimonsäure Jod ausgeschieden wird. Da bei der Trennung des Arsens vom Antimon, resp. bei dem systematischen Gange der forensischen Analyse das Schmelzverfahren mit salpetersaurem und kohlensaurem Natrium eingeschlagen wird, so kommt es nur darauf an, das noch vorhandene salpetersaure und salpetrigsaure Natrium in dem, nach dem Auslaugen mit Wasser bleibenden Rückstande zu entfernen. Wenn man nämlich noch so lange den Rückstand auswäscht, so giebt er doch immer mit Diphenylamin und Schwefelsäure Blaufärbung. Darum ist der Rückstand nach dem Auswaschen mit concentrirter Schwefelsäure soweit einzudampfen, dass sich die Schwefelsäuredämpfe verflüchtigen. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser und prüft die

Digitized by Google

klare Flüssigkeit über dem Niederschlage zuerst mit Diphenylamin. Es darf keine Blaufärbung eintreten. Den Niederschlag löst man aber unter Zusatz von etwas Weinsäure und prüft die weinsaure Lösung mit Jodkalium und Stärke. Blaufärbung zeigt Antimon an. Gleichzeitig wird mit einer gleichen Menge Jodkalium, Schwefelsäure, Wasser und Stärke die Gegenprobe gemacht. Die Reaction setzt auch die Abwesenheit von Kupfer voraus. Die Empfindlichkeit ist so gross, dass 1 Th. Antimon in 633000 Th. Lösung angezeigt wird. (**19**, 1889. p. 918; **134**, 1889. p. 584; **36**, 1889. p. 593; **101**, 1889. p. 260; **133**, 1889. p. 701; **99**, 1889. p. 996 u. 1016.)

Stibium sulfuratum aurantiacum. Ueber die *Prüfung des Goldschwefels auf Arsen* nach Brenstein siehe Jahresber. 1888. p. 164; auch **19**, 1889. p. 126; **36**, 1889. p. 148; **133**, 1889. p. 152.

Zur Ermittelung eines etwaigen Arsengehaltes empfiehlt A. Kremel das Biltz'sche Verfahren: 1,5 g Goldschwefel werden mit 6 g trocknem chlorfreien Natriumnitrat gemengt und portionenweise in einem schwach rothglühenden Porzellantiegel zur Verpuffung gebracht. In den etwas abgekühlten Tiegel bringt man etwa 15 cc Wasser, welches das gebildete arsensaure Natrium löst, das pyrantimonsaure Natrium aber ungelöst lässt. Man filtrirt, bringt das Filtrat auf 15 cc und fügt Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu. Alsdann setzt man 10 Tropfen Silbernitratlösung hinzu und überschichtet vorsichtig mit wenig Ammoniak. Bei Anwesenheit von Arsen entsteht an der Berührungsfläche arsensaures Silber und zwar bei Spuren von Arsen als weissliche Wolke, dagegen als gelbliche bis röthliche Trübung, wenn der Arsengehalt $^1/_{10}$ % übersteigt. —

Stibium sulfuratum nigrum ist auf Arsen in gleicher Weise zu prüfen. (**92**, 1889. p. 193; **36**, 1889. p. 323; **134**, 1889. p. 290.)

Wismuth.

Zum *Nachweis sehr kleiner Mengen Wismuth,* namentlich in Erzen, empfiehlt Hubert folgendes Verfahren: 0,1 bis 0,2 g des Erzes werden mit Kaliumjodid und Schwefelpulver gemischt und auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt. Es bildet sich, noch bei Gegenwart von 0,02 % Wismuth, ein rother Anflug von Wismuthjodid. (Amer. Journ. of Ph. durch **36**, 1889. p. 160.)

Ueber eine *charakteristische Wismuthreaction* berichtet E. Leger. Bekanntlich dient eine Auflösung von Wismuthjodid in Jodkalium als allgemeines Alkaloidreagens, indem eine grosse Zahl der Alkaloïde mit diesem Reagens unlösliche orangegelbe Niederschläge geben, die jedoch über die Natur des Alkaloïds keinen weiteren Aufschluss liefern. Leger empfiehlt nun, diese Reaction zum Nachweis von Wismuth zu benutzen, und wählte als geeignetstes Alkaloïd das Cinchonin, und zwar eine Auflösung von 1 g Cinchonin und 2 g Jodkalium in 100 g Wasser. Aus Wismuth-

Digitized by Google

nitratlösungen fällt dieses Reagens sofort einen orangegelben Körper aus, wahrscheinlich denselben Körper, den eine Auflösung von Wismuthjodid in Jodkalium aus Cinchoninlösungen ausfällt. Die Jodkaliumcinchoninlösung ermöglicht noch den Nachweis von Wismuth aus Lösungen, die in 500000 Theilen noch 1 Theil Wismuth enthalten, jedoch sind dabei folgende Bedingungen zu beobachten: 1. Von dem Reagens ist ein Ueberschuss zuzusetzen, 2. ist ein allzugrosser Ueberschuss von Salpetersäure zu vermeiden und 3. darf keine Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zugegen sein. (**75**, 1888. T. 18. p. 529; **19**, 1889. p. 281.)

Wismuthoxyjodid. Zur *Darstellung* dieses Präparats empfiehlt C. E. Greene das Verfahren von England, nämlich Fällung einer so weit als möglich verdünnten salpetersauren Wismuthnitratlösung mit Jodkalium, augenscheinlich ohne die im Jahresber. 1887. p. 224 mitgetheilte, von B. Fischer angegebene einfache Methode zu kennen. Zur *Bestimmung* des Jod- und Wismuthgehaltes giebt Greene dagegen folgende rationelle Anweisung: Man bringt 0,5 g Wismuthoxyjodid nebst einigen Stückchen Zink in ein Kölbchen, übergiesst mit Wasser und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu. Durch den nascirenden Wasserstoff wird metallisches Wismuth in Flocken ausgeschieden und Jodwasserstoffsäure gebildet. Nach 2—3 Stunden neutralisirt man vorsichtig mit Kalilauge und titrirt unter Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromat mit Silbernitrat in bekannter Weise. Man löst ferner 0,5 g Wismuthoxyjodid in conc. Salpetersäure, entfernt das freiwerdende Jod durch Kochen, verdünnt mit Wasser, fällt mit Kalilauge, sammelt das Wismuthhydroxyd auf einem Filter und wägt es nach dem Glühen als Wismuthoxyd. (**6**, 1889. p. 159; **134**, 1889. p. 320; **36**, 1889. p. 439; **19**, 1889. p. 573; **124**, 1889. p. 273 u. 282; **99**, 1889. p. 424; **133**, 1889. p. 362 u. 426; **92**, 1889. p. 294.)

Ueber *Arsengehalt von Wismuthsubnitrat und -subcarbonat* siehe die Mittheilungen von R. Hawkes im Jahresber. 1888. p. 165; auch **19**, 1889. p. 418.

Um *Wismuthsubnitrat am gleichmässigsten in wässerigen Flüssigkeiten zu suspendiren,* empfiehlt S. Lawrence einen Zusatz von Glycerin (auf 1 Th. Wismuthsubnitrat 4 Th. Glycerin.) (**91**, 1889. Nr. 978. p. 766; **36**, 1889. p. 282.)

(Für deutsche Verhältnisse nicht angehend, da der deutsche Apotheker keinenfalls ohne Wissen des Arztes lediglich aus äusseren Gründen eine gewisse Menge eines unter Umständen wirkungsvollen Mittels, wie es das Glycerin ist, einer Arzenei zufügen darf. Referent **19**, 1889. p. 518.)

Bismuthum subnitricum soll nach einer Mittheilung von Bellingrodt in der Apoth.-Zeitung in jüngster Zeit häufig stark mit Blei verunreinigt im Handel vorkommen. (**36**, 1889. p. 44.)

Digitized by Google

Bor.

Zur *maassanalytischen Bestimmung der Borsäure* nach H. Will sowie nach C. Schwarz siehe Jahresber. 1887. p. 226 u. 227, auch **36**, 1889. p. 525 u. 526.

Ueber eine neue Methode zur *Bestimmung der Borsäure* berichten K. N. Morse und W. M. Burton. Tropäolin OO ist ein gegen Borsäure, Kohlensäure und Kieselsäure völlig unempfindlicher Indicator und deshalb geeignet, bei Bestimmung einer oder aller dieser Säuren angewendet zu werden. Versetzt man daher eine Lösung, welche Silicate, Borate und Carbonate sowie andere anorganische Salze oder Hydroxyde enthält, mit Tropäolin OO und verdünnter Schwefelsäure, so tritt erst saure Reaction ein, nachdem alle Kieselsäure, Kohlensäure und Borsäure in Freiheit gesetzt worden ist. Dabei sind alle etwa gegenwärtigen Oxyde oder Hydroxyde in Sulfate umgewandelt worden, so dass das Gemisch schliesslich aus neutralen Salzen, Wasser, Kieselsäure, Kohlensäure und Borsäure besteht. Fügt man nun zu diesem Gemisch eine hinreichende Menge entwässerten Kupfersulfats, so wird das Wasser absorbirt und die Kieselsäure dehydratirt. Die Masse besteht dann aus neutralen Salzen, entwässerter Kieselsäure und Borsäure, von welchen nur die Borsäure in absolutem Alkohol löslich ist. Auf diese Weise kann die Borsäure von fast allen anorganischen Körpern getrennt und als Magnesium- oder besser als Baryummetaborat, welches weder hygroskopisch ist, noch Kohlensäure anzieht, gewogen werden. Nur die Chloride und die Eisenverbindungen beeinträchtigen die Trennung der Borsäure; indessen können dieselben vor dem Freimachen der Säuren entfernt werden. (**36**, 1889. p. 525.)

Kohlenstoff.

Nachweis des Kohlenoxyds in der Luft von La Harpe und Frédéric Reverdin. Man lässt die zu untersuchende durch Glaswolle oder Baumwolle filtrirte Luft über reine, trockene, auf 150 ° C erhitzte Jodsäure und dann durch ein mit Stärkelösung gefülltes Gefäss streichen. Etwa in der Luft befindliches Kohlenoxyd wird zu Kohlensäure oxydirt, eine entsprechende Menge Jod wird in Freiheit gesetzt und färbt die Stärkelösung blau. Am zweckmässigsten wird die Jodsäure auf den Boden eines in einem Oelbad befindlichen Fractionirkölbchens gebracht, dessen nach unten gebogenes Ableitungsrohr in die Stärkelösung eintaucht. Die Luft wird in einem mässigen Strahl auf den Boden des Kölbchens geleitet. Es wurde constatirt, dass nach Durchleitung von 9 Liter Luft, die in 100000 Theilen 1 bis 2 Theile Kohlenoxyd enthielt, schon nach Verlauf von 20 Minuten eine sehr starke Färbung eintrat, und es ist anzunehmen, dass durch Durchleitung eines grösseren Quantums Luft der Nachweis des Kohlenoxyds in noch grösserer Verdünnung ermöglicht ist. Natürlich müssen etwaige andere, in der Luft anwesende, reducirende

Digitized by Google

Körper, wie Schwefelwasserstoff z. B., vorher auf passende Weise entfernt werden. (**75**, 1889. T. XIX. p. 487; **19**, 1889. p. 669; **36**, 1889. p. 188; **134**, 1889. p. 455; **133**, 1889. p. 203.)

Kohlensäure. Ueber die *Reinheit des mittels arsenhaltiger Salzsäure entwickelten Kohlensäuregases* berichtet H. Fleck. Aus conc. Salzsäure wird, wenn diese zur Kohlensäureentwickelung Verwendung findet, ein Theil des Arsengehalts durch den Gasstrom mit fortgeführt. Wird die arsenhaltige Salzsäure auf 18 % HClgehalt mit Wasser verdünnt, so wird bei höherer oder niederer Temperatur der Lösung keine Arsenverbindung mehr verflüchtigt. So lange nun verdünnte Salzsäure in Bierdruckapparaten Verwendung findet, ist eine Verunreinigung der Kohlensäure durch Dampf von Arsenchlorid nicht zu befürchten. (**36**, 1889. p. 123.)

Ueber die *Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser* s. Nahrungs- und Genussmittel.

Zur *Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft mit Hülfe eines neuen Apparates* nach Lunge und Zeckendorf verfährt man in der Weise, dass man durch eine mit einer Marke = 10 cc versehene Flasche, welche 10 cc einer $^1/_{500}$-Normal-Natriumcarbonatlösung, in der 2 g Phenolphtaleïn im Liter gelöst sind, mit Hülfe einer Kautschukbirne so lange Luft presst, bis nach jedesmaligem kräftigen Schütteln die Rothfärbung verschwindet. (Die gefärbte Natriumcarbonatlösung wird am besten derartig hergestellt, dass man eine Lösung von 5,3 g reinem wasserfreien Natriumcarbonat mit 1 g Phenolphtaleïn zum Liter aufgelöst vorräthig hält, wovon zum jedesmaligen Gebrauche 2 cc auf 100 cc verdünnt werden.) Da aber nicht der ganze Kohlensäuregehalt der Luft von dem Natriumcarbonat, welches dabei in Natriumbicarbonat übergeht, absorbirt wird, haben Lunge und Zeckendorf, indem sie nach der Pettenkofer'schen Methode Gegenversuche angestellt haben, eine Tabelle construirt, um aus der Zahl der Birnenfüllungen den Kohlensäuregehalt zu finden. Diese Tabelle hat aber nur Gültigkeit für einen Apparat von gleichen Grössenverhältnissen, bei gleicher Temperatur und gleichem Barometerstand, doch rufen letztere beiden Punkte nur unwesentliche Schwankungen hervor. (**36**, 1888. p. 575; **19**, 1889. p. 326.)

Uffelmann berichtet über das Ergebniss der *Luftuntersuchungen*, welche seit mehr als einem Jahre im hygienischen Institut zu Rostock ausgeführt sind. Verfasser bespricht zunächst die Methoden, nach welchen die Bestimmung der Kohlensäure, der organischen Substanz, der Mikroorganismen nach Zahl und Art, des Ammoniakgehaltes und der Luftfeuchtigkeit zur Ausführung gelangt sind, und giebt sodann ein Resumé der von ihm erhaltenen Resultate. (**19**, 1889. p. 262.)

Silicium.

Nach Schott rührt das Rissigwerden an Glasgegenständen bei 150° daher, dass das in die äussersten Schichten der Glas-

Digitized by Google

substanz eingedrungene Wasser feine Absplitterungen verursacht. (**32**, 1889. p. 556.)

Hinsichtlich des *Verhaltens des Glases zum Wasser* ermittelten Mylius und Foerster, dass Wasserglas durch Wasser in Alkali und Kieselsäure zerlegt wird, dass Kaligläser leichter löslich sind als Natrongläser, ein Unterschied, welcher aber bei Kalkzusatz verschwindet. Daher wird die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Wasser durch die Anwesenheit von Doppelsilicaten des Kalkes einerseits und Kalis und Natrons andererseits bedingt. (**24**, 1889. p. 1092.)

Eine gleiche Zersetzung wie Wasser bewirken auch alkoholische Flüssigkeiten. Die Tincturenflaschen zeigen vielfach die Einwirkung der in ihr aufbewahrten Flüssigkeiten auf die Glassubstanz. (**134**, 1889. p. 471.)

Ueber den *Arsengehalt der Gläser* s. unter Arsen.

Zinn.

Zur *quantitativen Bestimmung von Zinn in Konditoreiwaaren und Gebrauchsgegenständen* zerstört man nach J. Mayrhofer 20 g Conditoreiwaare mit 70 bis 100 g starker Salpetersäure in einem grossen Kolben. Der Rückstand aus dem Kolben wird in eine Schale gegeben, mit 10 cc Salzsäure ausgespült, zur Trockne verdampft, dann mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und unter Erwärmen $^1/_2$ Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, am Platindraht verbrannt, die Asche im Wasserstoffstrom unter Glühen reducirt und das Reductionsproduct in Salzsäure gelöst. Nach diesem Verfahren erhält man mit 0,001 g Zinn in 20 g Zuckerwaare derart deutliche Zinnreaction, dass sogar eine quantitative Bestimmung auf titrimetrischem Wege noch ausführbar ist. (VII. Ber. bayr. anal. Ch. 1889. p. 141; **36**, 1889. p. 387; **134**, 1889. p. 246; **133**, 1889. p. 393.)

Ueber *Zinn-Bleilegierungen* s. unter Blei.

b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium

Zur *Erkennung und Bestimmung von Aetzalkali in Alkalicarbonaten* benutzte Dobbin eine Lösung von 5 g Kaliumjodid in soviel Quecksilberchlorid, dass ein bleibender Niederschlag entsteht, welche Flüssigkeit nach Zusatz von 1 g Ammoniumchlorid zu einem Liter aufgefüllt wird. Wird dieser Lösung Kaliumcarbonat zugesetzt, so tritt keine Veränderung ein, während auf Zusatz von 1 Tropfen Aetzkalilösung sofort ein brauner Niederschlag entsteht. Mit Hülfe dieses Reagens, welches auf einer Umkehrung der Nessler'schen Lösung beruht, lässt sich auf colorimetrischem

Digitized by Google

Wege eine quantitative Bestimmung der Aetzalkalien in Alkalicarbonat ausführen. (**126**, 1889. p. 75; **36**, 1889. p. 164.)

Kaliumbromid. Alkalische Reaction bei einem Kaliumbromid und Kaliumjodid hat Prehn beobachtet; die Verunreinigung war nur an der Oberfläche der Krystalle vorhanden. (**134**, 1889. p. 730.)

F. Güttich fand bei Prüfung eines Kaliumbromids eine Verunreinigung mit Baryum auf und erklärt diese so, dass zur Herstellung des Bromkaliums Brombaryum verwendet wurde. (**14**, 1889. S. 763.)

Ueber die *Akkumulation des Kaliumbromids im Organismus* liegen Mittheilungen von Doyon sowie Andry vor. (**103**, 1889. No. 5; **19**, 1889. p. 718.)

Kalium jodatum und Spiritus Aetheris nitrosi. J. Brucker macht darauf aufmerksam, dass in einer, die beiden vorgenannten Präparate enthaltenden Mischung sich, wenn der Spiritus Aetheris nitrosi auch nur eine ganz geringe Menge freier Säure enthält, Jod ausscheidet, wodurch die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt wird. Sind nun gleichzeitig stärkemehlhaltige Substanzen zugegen, wie es z. B. im Decoctum Althaeae, Infusum Valerianae etc. der Fall ist, so tritt durch Bildung von Jodstärke eine tiefblaue Färbung auf. Es ist deshalb zu empfehlen, bei Anfertigung derartiger Mischungen sich vorher von der absoluten Neutralität des Spiritus Aetheris nitrosi zu überzeugen. (**134**, 1889. p. 245; **19**, 1889. p. 510; **124**, 1889. p. 216.)

In zahlreichen Fällen bemerkte Leprince, dass Jodkaliummixturen, welche einen Zusatz von Tolusyrup enthielten, gelbe bis braune Färbung annehmen. Da diese Erscheinung aber nicht regelmässig auftrat und daher zu unangenehmen Erörterungen mit Arzt und Publikum führte, so suchte er deren Ursache. Er fand schliesslich, dass es der hohe Kaliumcarbonatgehalt des Jodkaliums war, welcher die Färbung durch Einwirkung auf das in geringen Mengen im Syrup gelöste Harz (α- und β-Harz) bewirkte. (Rep. de Pharm. 1889. p. 3; **134**, 1889. p. 578.)

Kaliumchlorat. Hawkins erhielt ein Kalium chloricum, welches Chlor abgab, wenn es in einer zugestöpselten Flasche im Wasserbad erwärmt wurde. Die in Papier aufbewahrte Probe zeigte keinen Geruch nach Chlor. Als Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung erwies sich eine Vermengung mit geringen Mengen von Weinsäure (der pulverige Theil enthielt 0,3 bis 0,5 %, eine Durchschnittsprobe, zu der auch die zusammengeballten Stücke mit verwendet wurden, enthielt 0,034 %). Die Feuchtigkeit betrug 0,14 %. Durch Versuche mit Mischungen von Kaliumchlorat und Weinsäure oder Citronensäure ergab sich bei längerem Stehen im verschlossenen Glas oder rascher beim Erwärmen ebenfalls ein Freiwerden von Chlor. Waren die Substanzen vorher gut getrocknet, so trat diese Erscheinung nicht

Digitized by Google

auf. (**91**, 1889. p. 775; **36**, 1889. p. 285; **134**, 1889. p. 246; **92**, 1889. p. 283.)

Kaliumarseniat. Zur *Prüfung des Liquor Kalii arsenicosi.* G. Kassner hat die Beobachtung gemacht, dass in einer längere Zeit aufbewahrten Lösung von arseniger Säure in Form von arsenigsaurem Alkali sich ein Theil der ersteren zu Arsensäure oxydirt. In einem speciellen Falle waren im Verlaufe von etwa 8 Wochen 4 % des Arseniks in Arsensäure übergeführt worden, während 96 % noch als arsenige Säure vorhanden waren. Verfasser glaubt, dass diese Selbstoxydation der arsenigen Säure namentlich dadurch begünstigt wird, dass ein zu grosser Ueberschuss von Alkali vorhanden ist. Hieraus ergiebt sich, dass eine längere Zeit aufbewahrte Fowler'sche Solution durchaus nicht weniger Arsen zu enthalten braucht, als vorgeschrieben ist, auch wenn bei der Titration eine geringere Anzahl von Kubikcentimetern $^1/_{10}$-normaler Jodlösung verbraucht wird, und dass daher, um Irrthum zu vermeiden, die Gehaltsbestimmung älterer Lösungen nur nach vorgängiger Behandlung (Reduction) derselben mit schwefliger Säure ausgeführt werden sollte. Jedenfalls ist es räthlich, den Liquor nicht auf allzulange Zeit vorräthig zu machen.*) (**134**, 1889. p. 419; **19**, 1889. p. 710; **36**, 1889. p. 536; **51**, 1889. p. 328; **92**, 1889. p. 621.)

Kaliumcarbonat. Ein neues *Verfahren zur Darstellung* von Kaliumcarbonat nach Dupré gründet sich auf die Thatsache, dass, während Kaliumcarbonat und Natriumsulfat sich bei gewöhnlicher Temperatur zu Natriumcarbonat und Kaliumsulfat umsetzen, bei niederer Temperatur die entgegengesetzten Verhältnisse obwalten. (**24**, 1889. Ref. p. 305; **36**, 1889. p. 474; **133**, 1889. p. 491.)

Kaliumrhodanid. Das Rhodankalium des Handels ist nicht selten mit Eisenoxydul verunreinigt, wodurch es natürlich für gewisse chemische Zwecke untauglich wird. Durch die Farbe verräth sich eine solche Verunreinigung des Präparates anfänglich nicht, erst bei längerer Aufbewahrung im Tageslichte oder nach häufigerem Oeffnen des Gefässes färbt sich das Präparat allmählich kirschroth, indem das Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeht. Um ein derartiges Rhodankalium vom Eisen zu befreien und für analytische Zwecke brauchbar zu machen, empfiehlt J. Kranzfeld, es in verdünntem Weingeist zu lösen, die Lösung mit einigen Tropfen Schwefelammonium zu versetzen, vom gebildeten Schwefeleisen abzufiltriren, im Wasserbade einzuengen und zuletzt über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen. (**133**, 1889. p. 68; **19**, 1889. p. 319; **36**, 1889. p. 347; **134**, 1889. p. 178; **51**, 1889. p. 92.)

---

*) Die Beobachtung, dass die Arsenig-Säure im Liq. Kalii arsenicosi sich zum Theil oxydirt, ist nicht neu. (Vergl. u. a. Jahresber. 1881/82 352. 1883/84 465). Jedenfalls ist die vorgeschlagene Gehaltsbestimmung nach vorgängiger Reduction mit Schwefliger Säure unzulässig, da ein bestimmter Gehalt des Liq. Kalii arsenicosi an Arsenig-Säure verlangt wird. B.

Digitized by Google

Natrium.

Aetznatron. Zur Bestimmung des Natriumcarbonats im Aetznatron titrirt man nach H. Goebel kalt unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, alsdann titrirt man mit Säure weiter unter Zusatz von Poirrier's Blau bis zum Eintritt der dunkelblauen Farbe. Die bis zur Röthung des Phenolphtaleïns verbrauchten ccm Säure sind auf Aetznatron, die bei letzterer Operation verbrauchten auf Natriumcarbonat umzurechnen. (**38**, 1889. 696; **134**, 1889. 370; **36**, 1889. 494.)

Die *Einwirkung alkalischer Natriumhypobromitlösung* auf eine Reihe von Stoffen ist von Denigès untersucht worden, soweit sich dabei sinnlich wahrnehmbare Reactionen ergeben. Kocht man z. B. jene Lösung einige Augenblicke mit etwas Hippursäure, so entsteht eine rothgelbe Trübung, während Benzoësäure keinerlei Reaction giebt und Glykokoll unter Stickstoffentwickelung die Hypobromitlösung entfärbt. Benzamid und Benzonitril geben nur beim Erhitzen damit einen kermesfarbenen Niederschlag, Anilin dagegen schon in der Kälte und bei grosser Verdünnung eine orangefarbene Fällung. Mit Methylanilin und Dimethylanilin bildet sich kalt ein grüngelber, heiss ein röthlicher Niederschlag. Toluidin verhält sich wie Anilin. Die Anilide liefern unter Entwickelung eines Geruches von Cyanmethyl beim Kochen eine röthliche Fällung. Metaphenylendiaminchlorhydrat, Diamidobenzoësäure und Diamintoluylen bilden bei jeder Temperatur rothbraune Niederschläge, Ferrocyanüre, Ferricyansalze und Nitroprussiate veranlassen beim Kochen eine ockerfarbene Ausscheidung, während Pyridin und Chinolin sich indifferent verhalten. (**75**, 1888. T. 18, p. 504; **19**, 1889. p. 93.)

Natriumcarbonat. Der *neue Staveley'sche Sodaprocess* beruht auf folgenden Reactionen: Natriumsulfat und Kalkhydrat sollen sich bei Anwesenheit von Kresolen ganz glatt zu Calciumsulfat und Kresolnatrium umsetzen, worauf das letztere durch Kohlensäure in Natriumcarbonat und Kresol gespalten wird. Ausführliche Mittheilungen siehe **38**, 1889. p. 96; **36**, 1889. p. 157; **134**, 1889. p. 66.)

Directe Gewinnung von krystallisirter Soda und Chlor aus Kochsalz mittelst des elektrischen Stromes nach J. Fogh theilt W. Hempel mit. Eine concentrirte Kochsalzlösung, in welche man Kohlensäure einleitet, wird durch den elektrischen Strom zerlegt. Als Diaphragma dient ein Stück Asbestpappe. Es bilden sich ganz reine Soda und fast chemisch reines Chlor. (**24**, 1889. p. 2475; **134**, 1889. p. 783; **36**, 1889. p. 762.)

Natriumbicarbonat. Nach C. Arnold kommt aus England sehr viel ammoniakhaltiges Natriumbicarbonat „unter Garantie der Reinheit des Salzes", während die Ph. Germ. II. wenigstens auf einen nur geringen Ammoniakgekalt keine Rücksicht nimmt. (**134**, 1889. p. 198.)

Digitized by Google

Ermittlung von Natriumthiosulfat im Natriumbicarbonat von Joh. Lüttke. Seitdem E. Mylius vor einigen Jahren auf diese Verunreinigung aufmerksam gemacht hat, scheinen die Fabrikanten bemüht gewesen zu sein, ein thiosulfatfreies Präparat zu liefern; Lüttke konnte wenigstens nur in wenigen Handelssorten einen Gehalt an Thiosulfat deutlich nachweisen. Sein Verfahren ist folgendes: Versetzt man eine mit Salzsäure übersättigte, mässig concentrirte Lösung (1:30) von schwefelsäurefreiem Natriumbicarbonat mit einigen Kubikcentimetern Baryumnitratlösung, so darf kein Niederschlag oder Trübung entstehen. Ist aber Thiosulfat gegenwärtig, so fällt ein Niederschlag oder trübt sich die Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung (circa 1:1000). Das ursprünglich vorhandene Thiosulfat ist zu Sulfat oxydirt worden. Im Falle das Natriumbicarbonat einen Gehalt an Sulfat zeigt, muss man die Flüssigkeit längere Zeit stehen lassen, den durch Baryumnitrat entstandenen Niederschlag abfiltriren und das Filtrat nach der angegebenen Methode weiter behandeln. (**134**, 1889. p. 629; **19**, 1889. p. 1092; **133**, 1889. p. 697; **36**, 1889. p. 663; **101**, 1889. p. 267.)

Natriumcarbonat wird in der Alkalimetrie noch immer vielfach zur Ermittelung des Wirkungswerthes der Säurelösungen benutzt, wiewohl die Einstellung der Alkalilösungen mittels Kaliumtetraoxalats ($KHC_2O_4.H_2C_2O_4.2H_2O$), dessen Reinheit ja durch einfaches Glühen und Wägen des erhaltenen Kaliumcarbonats jederzeit leicht zu prüfen ist, weit bequemer erscheint. R. Kissling sah sich zu vergleichenden Versuchen veranlasst und fand überraschenderweise den Wirkungswerth mittels Kaliumtetraoxalats stets höher als mit Natriumcarbonat. Dieser Umstand legte die Vermuthung nahe, dass das Natriumcarbonat natriumhydrathaltig sei, trotzdem dasselbe durch Erhitzen von reinstem Natriumbicarbonat bereitet worden war, und diese Vermuthung hat sich auch bestätigt. Das zu dem in Rede stehenden Zweck zu verwendende Natriumcarbonat wird bekanntlich, um es völlig wasserfrei zu machen, schwach geglüht oder doch im Platintiegel über freier Flamme erhitzt. Die angestellten Versuche haben nun ergeben, dass das Mononatriumcarbonat schon bei einer Temperatur von 120 bis 130° die sogenannte halbgebundene Kohlensäure nebst dem meistens vorhandenen überschüssigen Wasser vollständig abgiebt. Bis auf 200° erhitzt, erleidet das rückständige Natriumcarbonat eine weitere Veränderung nicht, bei etwa 400° aber verliert es Kohlensäure und beim Schmelzen findet eine erhebliche Bildung von Natriumoxyd statt. — Dittmar hatte deshalb seinerzeit empfohlen, das zur Titereinstellung zu benutzende Natriumcarbonat im Kohlensäurestrom zu schmelzen, da hierdurch die Bildung von Natriumoxyd vermieden werde. Nach Kissling ist diese Vorsichtsmassregel unnöthig; man erhält ein allen hier in Frage kommenden Anforderungen völlig entsprechendes Natriumcarbonat, wenn man das Monocarbonat einfach im Trockenkasten auf 150°, bei welcher Temperatur das Wasser und die halbge-

Digitized by Google

bundene Kohlensäure vollständig ausgetrieben werden, erhitzt. — R. Hefelmann weist wiederholt darauf hin, dass wasserfreies Natriumcarbonat, bei starker Rothgluth erhitzt, mehrere Procente Kohlensäure verliert, weshalb man dem Vorschlage von Medicus u. A. folgen und für Urprüfung der Normalsäuren nur chemisch reines Calciumcarbonat (reinen Doppelspat) nehmen soll. (**126**, 1889. p. 374; **19**, 1889. p. 711; **133**, 1889. p. 427.)

Ueber das *Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren und Metallsalze* liegen Untersuchungen von W. Vaubel sowie von G. Vortmann vor. Während nach der Ansicht Vaubel's die durch Säuren in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zunächst in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid zerfällt und die Schwefelausscheidung sowie die Entwicklung von Schwefeldioxyd der Einwirkung der beiden Zersetzungsprodukte auf einander zugeschrieben werden müssen, ergiebt sich aus den Versuchen Vortmann's, dass die freie Thioschwefelsäure zunächst gemäss der Gleichung: $H_2S_2O_3 = H_2S + SO_2 + O$ in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt. Letzterer wirkt bei Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen auf den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung ein. Bei Anwesenheit von Metallen, deren Sulfide in verdünnten Säuren nicht oder wenig löslich sind, wird entweder die schweflige Säure durch den Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt oder ein Theil des noch unzersetzten Natriumthiosulfats in Tetra- bezw. Pentathionat übergeführt. (**24**, 1889. p. 1686 u. 2307; **134**, 1889. p. 515; **19**, 1889. p. 846 u. 1042; **36**, 1889. p. 694; **51**, 1889. p. 335.)

Lithium.

Ueber *Lithiumsulfat und die Prüfung von Lithiumcarbonat* von F. Kobbe. Zur Prüfung von Lithiumcarbonat auf Kalium- bezw. Natriumcarbonat schreibt die Pharmakopöe vor: „0,1 g Lithiumcarbonat in wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, muss auf Zusatz von 4 g Weingeist eine klare Flüssigkeit liefern“. Die von der Pharmakopöecommission für die 3. Ausgabe der Pharmakopöe vorgeschlagene Prüfungsvorschrift sieht von der Verwendung von Schwefelsäure ab und nimmt die Leichtlöslichkeit des Chlorlithium in stärkstem Weingeist zum Ausgangspunkte: „0,2 g Lithiumcarbonat, in 1 g (0,8 cc) Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, muss auf Zusatz von 2 g (2,4 cc) Weingeist ohne merklichen Rückstand eine klare Flüssigkeit geben“. — Kobbe weist nun nach, dass das neutrale Lithiumsulfat (saures Lithiumsulfat scheint nicht zu existiren) in starkem Weingeist nicht löslich ist, von verdünntem Weingeist aber nach dem Masse des Wassergehaltes aufgenommen wird, dass also das ursprüngliche Prüfungsverfahren der Pharmakopöe unmöglich richtige Resultate geben konnte. Andererseits hat er gefunden, dass sich die Löslichkeit des neutralen Lithiumsulfates in Weingeist ändert, je nachdem eine grössere oder geringere Menge Schwefelsäure gegenwärtig ist, und kommt nun auf Grund seiner

Digitized by Google

Untersuchungen auf die Prüfung des Lithiumcarbonates durch Umwandlung in Lithiumsulfat zurück, indem er die Vorschrift der Pharmakopöe in folgender Weise modificirt: „0,5 g Lithiumcarbonat werden in 10 g verdünnter Schwefelsäure gelöst; diese Lösung muss auf Zusatz von 20 cc Alkohol klar bleiben.“ Enthält das Lithiumcarbonat auch nur 3 bis 4 % Kaliumcarbonat, so entsteht schon eine deutliche Trübung; von Calciumcarbonat, auf welches nach der von der Pharmakopöecommission vorgeschlagenen Methode — wegen der Löslichkeit des Chlorcalciums in Weingeist — noch besonders geprüft werden müsste, genügen 0,5 %, um eine Trübung hervorzurufen. Dagegen lässt sich eine Verunreinigung mit Natriumsalzen auf diese Weise kaum nachweisen, was aber nicht besonders ins Gewicht fällt, da die Flammenprobe genügenden Aufschluss über die etwaige Gegenwart von Natriumsalzen giebt. Nebenbei ist die eben beschriebene Prüfungsmethode weniger zeitraubend, als die von der Pharmakopöecommission vorgeschlagene, da das Eindampfen der Lösung wegfällt. (**134**, 1889. p. 312; **36**, 1889. p. 439; **19**, 1889. p. 606; **124**, 1889. p. 281.)

Ammonium.

Ammoniumbromid. Die Angaben von K. Thümmel (s. Jahresb. 1888. p. 175), beim Eintragen von Brom in überschüssiges Ammoniak bilde sich (neben Bromammonium) keine sauerstoffhaltige Verbindung; auch erleide Bromammonium im Verlaufe der Aufbewahrung keine Gelbfärbung, erklärt E. Bosetti für unzutreffend. Derselbe sagt: Beim Eintragen von Brom in Ammoniak, gleichgültig ob letzteres im Ueberschuss vorhanden ist oder nicht, entsteht immer ein sauerstoffhaltiger Körper, denn wenn man eine solche frisch bereitete, farblose Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so entsteht eine starke Gelbfärbung. Die entstehende Verbindung — ob unterbromigsaures oder bromsaures Ammonium bleibe dahin gestellt — ist aber sehr unbeständiger Natur, da sie sich beim Eindampfen der Lösung im Wasserbade zersetzt. Bei Darstellung kleiner Quantitäten des Ammoniumbromids ist diese Zersetzung eine vollständige; bei Darstellung grösserer Mengen können dem Präparate kleine Mengen dieser sauerstoffhaltigen Verunreinigung anhaften bleiben. Die letztere scheint das Ammoniumbromid zur Gelbfärbung bei Luft- und Lichtzutritt zu disponiren. — Ferner theilt Bosetti mit, dass er ein zu photographischen Zwecken feilgebotenes Ammoniumbromid durch Ammoniumsulfat verunreinigt gefunden habe, auf welches die Ph.-K. des Ap.-V. keine Rücksicht genommen habe. (**19**, 1889. p. 120; **134**, 1889. p. 91 u. 147; **36**, 1889. p. 145; **133**, 1889. p. 137.)

K. Thümmel bestätigt nunmehr die Richtigkeit der Bosetti'schen Beobachtung, hält aber die Erklärung, sie sei durch Gegenwart einer sauerstoffhaltigen Verbindung bedingt, nicht für zutreffend. Er beweist vielmehr indirect, dass beim Eintragen

Digitized by Google

von Brom in Ammoniak sich zunächst nur Bromammonium und Stickstoff bildet. Erfolgt das Eintragen sehr rasch oder ist Ammoniak nicht in genügendem Ueberschuss vorhanden, so bildet sich ausserdem noch eine additionelle Verbindung: Brombromammonium $NH_4Br.Br_x$, welche aber bei vorhandenem überschüssigen Ammoniak nach einiger Zeit völlig in Bromammonium übergeht. Will man also im Grossbetriebe ein Präparat (bezw. eine Lösung) erzielen, welches durch verdünnte Schwefelsäure nicht gelb gefärbt wird, so hat man nur nöthig, bei vorhandenem überschüssigen Ammoniak dem Brombromammonium Zeit zu lassen, sich völlig zu zersetzen. (**19**, 1889. p. 270; **134**, 1889. p. **290**; **36**, 1889. p. 282.)

Ammoniumbromiddämpfe zum Inhaliren. Wird in dem im Jahresber. 1888. p. 138 erwähnten Apparat Ammoniumbromid für Inhalationen verdampft, so zersetzt sich dasselbe dabei etwas. Um die geringen Mengen freien Broms unschädlich zu machen, wird nach Deutsch. Med. Zeitg. in den Schlauch, der zum Munde führt, ein ausgebauchtes Glasrohr eingeschaltet und dieses mit Glaswolle gefüllt, die mit einer wässerigen Resorcinlösung (1,25:30) getränkt ist. Das Resorcin absorbirt das freie Brom, das Wasser der Lösung gleichzeitig die geringen Mengen freien Ammoniaks, und die Dämpfe sind neutral. (**36**, 1889. p. 342.)

Ammoniumcarbonat in 10 %iger Lösung ist nach Gottbrecht ein empfehlenswerthes Mittel zur Conservirung anatomischer Präparate. (**118**, 1888. p. 601; **36**, 1889. p. 15.)

Rubidium-Ammoniumbromid hat nach Mittheilungen von K. Laufenauer eine viel bedeutendere antipileptische Wirkung als die verwandten Brompräparate. Das von G. v. Kaslowszky dargestellte Präparat ist ein weisses oder etwas gelbliches, krystallinisches Pulver, in dem gleichen Gewicht Wasser löslich, ohne Krystallwasser. Auf Platindraht in die farblose Flamme gebracht, färbt es diese roth; im Reagenzglase erhitzt, verflüchtigt es sich theilweise unter Hinterlassung eines weissen Rückstandes. Mit Natronlauge erwärmt entwickelt es Ammoniak. Wird seine mit etwas Chlorwasser vermischte wässerige Lösung mit Chloroform versetzt, so färbt sich dieses röthlichgelb. Die Verbindung besteht aus einem Molekül Rubidiumbromid und drei Molekülen Ammoniumbromid, $RbBr.3(NH_4Br)$. Die Verordnungsweise geschieht nach folgender Formel: Rubidio-Ammonii bromat. 6 g, Aq. destill 94 g, Syrup. Citri 20 g. D. S. Jeder Esslöffel enthält 1,0 g des Mittel. Die wirksamen Gaben beginnen bei 2,0 g, die höchste Gabe beträgt 5,0 g, auf den Tag 7 bis 8,0, unter Umständen auch mehr. (**98**, 1889. p. 571; **19**, 1889. p. 903; **36**, 1889. p. 494; **134**, 1889. p. 762; **124**, 1889. p. 426; **99**, 1889. p. 677.)

Ammoniumjodid. J. C. Falck theilt eine einfache Methode mit, um gelb gewordenes Ammoniumjodid wieder in normales weisses Salz überzuführen. Ein Stückchen Ammoncarbonat wird zum trockenen Ammoniumjodid in die Flasche gegeben und so

Digitized by Google

lange stehen gelassen, bis das Präparat wieder weiss ist; man entfernt dann den Rest des noch vorhandenen Ammoncarbonates, breitet das Ammoniumjodid kurze Zeit auf Papier aus, um auch den Ueberschuss des noch anhaftenden Ammoniaks zu verjagen, und füllt sofort wieder in die gut schliessende Glasflasche. (**6**, 1889. p. 464; **19**, 1889. p. 1052; **36**, 1889. p. 656; **124**, 1889. p. 580.)

Zur *Entfärbung gefärbter Ammoniumjodidlösungen* empfiehlt Soucheire Schütteln mit Stärkemehl und Filtration. (**99**, 1889. p. 1057.)

Calcium.

Calciumoxyd. Aqua Calcariae. Vorschlag der Pharmakopoë-Commission des deutschen Apothekervereins zum Artikel der Ph. Germ. II.: „100 cc Kalkwasser sollen „nicht weniger als 4,0 cc" Normalsalzsäure zur Neutralisation bedürfen". (**19**, 1889. p. 339.)

Die häufig eintretende *Gelbfärbung des Liquor Calcii saccharatus* rührt nach Untersuchungen von Ch. Arthur nicht von Zersetzungsprodukten des Zuckers, sondern vom Eisengehalte des zur Darstellung des Präparates verwendeten Kalkes her. Arthur ist der Ansicht, dass das Eisen im Liquor Calcii saccharatus in kollodialem Zustande vorhanden ist. (**9**, (3) 1889. No. 982; **19**, 1889. p. 572.)

Baryum.

Zur *Bestimmung kleiner Mengen Chrom und Baryt in Genussmitteln* verfährt man nach L. de Koningk folgendermassen: Mindestens 25 g der betreffenden Substanz werden in einer Platinschale eingeäschert und die Asche gewogen. Man fügt nun das vierfache Gewicht derselben an Kaliumnatriumcarbonat und ebensoviel Kaliumnitrat hinzu und lässt 15 Minuten schmelzen. Die erkaltete Masse wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die Lösung filtrirt. War Chrom vorhanden, so ist die Flüssigkeit gelb gefärbt. Die Asche enthält jedoch manchmal Mangan und erhält man dann eine grünlich gefärbte Flüssigkeit. Man kocht deshalb die Flüssigkeit einige Minuten mit ein wenig Weingeist, wobei die Farbe verschwindet, wenn sie durch Mangan verursacht war. Die Flüssigkeit wird dann auf 20 cc concentrirt und in einen Reagircylinder filtrirt. Darauf giebt man in einen zweiten Reagircylinder von gleichen Dimensionen ein entsprechendes Volumen Wasser und fügt so lange Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalte hinzu, bis dieselbe Färbung erreicht ist. Zur Bestätigung, dass die Färbung durch Chrom hervorgerufen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Essigsäure an, wobei sich Bleichromat ausscheidet, da das Blei sich meistens zum grössten Theile in der alkalischen Lösung befindet; eventuell prüft man die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit durch Bleiacetatlösung. Der in Wasser ungelöst gebliebene Theil der Asche wird in Salzsäure

Digitized by Google

gelöst. Wenn man auf Blei untersucht, wird vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit möglichst neutralisirt. — Auf Baryumcarbonat, womit das Bleichromat meist vermischt ist, prüft man dem Verfasser zufolge am besten, indem man die stark saure Lösung der Asche mit einem grossen Ueberschuss von Calciumsulfatlösung versetzt, wodurch das Baryumsulfat schnell gefällt wird. Der Niederschlag ist nicht mit Bleisulfat vermischt, da letzteres von der stark sauren Flüssigkeit leicht gelöst wird. (Nederl. Tijdsch. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1889. p. 257; **19**, 1889. p. 944; **133**, 1889. p. 727; **99**, 1889. p. 980.)

Blei.

Volumetrische Bestimmung von Blei mit Ferrocyankalium. M. Yvon hat zahlreiche Bestimmungen von Blei bei Gegenwart von Zinn gemacht und gelangte dabei zu einem rasch ausführbaren Verfahren, bei dem weder eine Entfernung des Zinns noch ein Auswaschen von Niederschlägen nothwendig ist. Das Blei wird als Ferrocyanblei vollständig durch Ferrocyankalium ausgefällt, es darf jedoch keine freie Salpetersäure zugegen sein, während dagegen die Anwesenheit von Essigsäure nicht von Einfluss ist. Das Ende der Reaction wird durch Eisenchloridlösung angezeigt. Zur Bestimmung sind folgende drei Lösungen erforderlich: 1. Normale Bleilösung: eine Auflösung von 15,987 g kryst. Bleinitrat in 1000 cc (1 cc = 1 cg metallisches Blei); 2. Ferrocyankaliumlösung: 10,201 g kryst. Salz in 1000 cc (1 Volumen dieser Lösung fällt ein gleiches Volumen der normalen Bleilösung); 3. Eisenchloridlösung: 1 Theil flüssiges Eisenchlorid in 250 Theilen H_2O. 10 cc der normalen Bleilösung werden unter Umrühren tropfenweise mit der Ferrocyankaliumlösung (aus einer in $^1/_{10}$ cc getheilten Bürette) versetzt; wenn fast 10 cc letzterer Lösung zugesetzt sind, wird nach jedem weiteren Zusatz mit einem Glasstabe eine Reihe der Eisenchloridlösungtropfen (auf einer Porzellanfläche befindlich) berührt. Sobald eine Blaufärbung eintritt, ist die Titration beendigt, die verbrauchten Cubikcentimeter werden notirt, nochmals 10 cc Bleilösung zugesetzt und zur Kontrolle die Titration nochmals ausgeführt. Man erhält so den genauen Titer der Ferrocyankaliumlösung, jeder Cubikcentimeter derselben entspricht einem Centigramm metallischen Bleies. — Zur Bestimmung des Bleies aus einer Legirung von Blei und Zinn werden 0,5 bis 1,0 der Legirung mit heisser, verdünnter Salpetersäure behandelt. Wenn alles Zinn zu Zinnsäure oxydirt ist, wird Wasser bis zu einem Volumen von 30 bis 40 cc zugesetzt, die freie Säure mit verdünnter, im Ueberschuss zugesetzter Natronlauge gebunden und das hierbei abgeschiedene Bleioxyd in einem geringen Ueberschuss von Essigsäure aufgelöst. Das Ganze wird dann auf ein Volumen von 100 cc gebracht und in der oben angegebenen Weise titrirt. Die Gegenwart der Zinnsäure ist nicht von Einfluss, dagegen soll die Bleilösung nicht weniger als 1 bis

Digitized by Google

2 % Blei enthalten. Zur Kontrolle der Genauigkeit kann noch das Zinn, welches als Zinnsäure abgeschieden wurde, bestimmt werden. (**75**, 1889. T. 19. p. 18; **19**, 1889. p. 284; **36**, 1889. p. 106; **134**, 1889. p. 234; **99**, 1889. p. 152.)

Lithargyrum. E. Reichardt fand bei der Analyse einer Bleiglätte, welche äusserlich nichts Auffälliges zeigte, aber zur Glasur nicht zu verwenden war, eine Beimengung von ca. 15 % Schwerspat und 5 % Bolus. (**19**, 1889. p. 753; **134**, 1889. p. 691.)

Th. Salzer fand *Bleiglätte* mit basisch salpetrigsaurem Blei verunreinigt. (**36**, 1888. p. 645.)

Bleisuperoxyd. Die *Formel der reinen Mennige* soll nach J. Loewe nicht dem bisher angenommenen Ausdruck Pb_3O_4, sondern vielmehr demjenigen Pb_4O_5 entsprechen. Die Mennige des Handels enthält ausserdem noch freies Bleioxyd und Bleicarbonat. (**46**, 1889. p. 472; **134**, 1889. p. 420; **92**, 1889. p. 334.)

Nach der Pharmakopöe soll bekanntlich der beim Auflösen der Mennige in Salpetersäure verbleibende Rückstand nicht mehr als 1 % betragen. Frühling und Schulz haben 9 aus verschiedenen Quellen bezogene Sorten Mennige untersucht und gefunden, dass 6 Sorten 1,25 (die einzige aus einer Apotheke bezogene Sorte) bis 9,60 % Rückstand hinterliessen und 3 Sorten 17,66 bis 27,10 %. Bei den ersteren 6 Sorten bestand der Rückstand aus Thon und feinem Sand, der vielleicht aus schmutzigem Rohmateriale und einem Mangel an Sorgfalt bei der Bereitung herstammt; der Rückstand der übrigen 3 Sorten dagegen erwies sich in der Hauptsache als feinst gemahlener Schwerspat, der offenbar zum Zwecke der Verfälschung beigemischt worden war. (**126**, 1889. 67; **19**, 1889. p. 233; **134**, 1889. p. 148; **36**, 1889. p. 160.)

Nach L. de Koningk enthält das Bleisuperoxyd häufig Mangan. Um dies zu entdecken, genügt es nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, mit verdünnter Salpetersäure zu kochen, da Mangansuperoxyd davon nicht gelöst und also keine Uebermangansäure gebildet wird. Man muss zuerst etwas von dem Oxyd mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erwärmen und dann nach dem Erkalten mit Wasser und einer neuen Menge Superoxyd behandeln. Bei erneutem Erwärmen erhält man sodann die rothe Lösung von Uebermangansäure, wofern Mangan vorhanden war. (**126**, 1889. p. 4; **19**, 1889. p. 184; **134**, 1889. p. 22; **92**, 1889. p. 163.)

Ein *Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss und Bleizucker* liess sich J. Loewe patentiren. (**134**, 1889. p. 131; **124**, 1889. p. 129; **36**, 1889. p. 299; **101**, 1889. p. 94.)

Andere neue patentirte Verfahren zur Darstellung von Bleiweiss sind erwähnt in **36**, 1889. p. 768 u. **134**, 1889. p. 783.)

Zum *Nachweis von Schwerspat in Bleiweiss-Oelfarbe* empfiehlt O. Schweissinger folgende Untersuchungsmethoden: 1. Veraschen von 5 g; Ausziehen der Asche mit verdünnter Salpetersäure und Wägung des hinterbleibenden Schwerspates ($BaSO_4$).

Digitized by Google

Störend dabei ist das sich häufig bildende metallische Blei wegen seiner Schwerlöslichkeit. — 2. Entfetten von 5 g mit Aether und Behandlung des ätherunlöslichen Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure. — 3. Uebergiessen von 5 g mit heissem Wasser und tropfenweiser Zusatz von Salpetersäure, Filtriren, Verbrennen des Filterrückstandes. — Als qualitative Methode wird empfohlen, ein zwei Bohnen grosses Stück der Farbe mit Wasser und Salpetersäure zu erwärmen; falls ein irgend nur erheblicher pulvriger weisser Rückstand ungelöst bleibt, so ist die Frage genau zu untersuchen. Hierbei ist nur Rücksicht auf vorhandenen Schwerspat genommen. Ist die Verfälschung durch Kreide erfolgt, so müsste zum Nachweis des Kalkes das Blei vorerst durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Selbstverständlich kann man auch das Blei als Bleichromat fällen und alsdann im Filtrat den Kalk nachweisen. (**134**, 1889. p. 91.)

Eine interessante *Bleivergiftung* stellte O. Schweissinger fest. Eine Anzahl Kühe ging dadurch zu Grunde, dass sie die Mennigefarbe eines frischen Anstriches im Kuhstall abgeleckt hatten. (**36**, 1889. p. 355.)

Ueber die *Untersuchung von Zinn-Blei-Legirungen durch Bestimmung des specifischen Gewichtes* von O. Kleinstück. Verf. hat bereits im Jahre 1888 (**19**, 1888. Heft 4) eine Methode zur Gehaltsbestimmung der genannten Legirungen angegeben; das Princip derselben besteht darin, dass man einen oben abgeschliffenen Cylinder, welcher mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen wird, als Pyknometer benutzt; die Glasplatte, welche nicht zu dünn sein darf, muss den Cylinder genau verschliessen, ein Uebergreifen der Platte über den Rand ist dagegen nicht von Nachtheil. Die vorliegende Arbeit des Verfassers soll die Frage entscheiden, ob diese Methode zur Gehaltsbestimmung der genannten Legirungen geeignet ist; ausserdem soll sie einen Beitrag bilden zu der Frage, inwieweit die berechneten spec. Gewichte mit den gefundenen spec. Gewichten von Zinn-Blei-Legirungen übereinstimmen. — Die zahlreich ausgeführten Bestimmungen führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die spec. Gewichte der im Handel vorkommenden Zinn-Blei-Legirungen zeigen zwar keine erheblichen Abweichungen von den berechneten spec. Gewichten, müssen aber durch zahlreiche Untersuchungen genau ermittelt und auf ihre Unveränderlichkeit geprüft werden, wenn sie als sichere Grundlagen für die Gehaltsbestimmung dieser Legirungen dienen sollen. — 2. Das Pyknometer bietet ein hinreichend genaues Mittel, die spec. Gewichte der Zinn-Blei-Legirungen behufs der Ermittelung ihres Zinngehalts zu bestimmen. Die zu erwartenden Fehler hängen wesentlich von der Empfindlichkeit der Waage ab, und deshalb müssen meist grössere Gewichtsmengen zur Untersuchung genommen werden. (**19**, 1889. p. 628.)

Schlegel macht auf die Mängel der *Bestimmung des Bleigehaltes in Bleizinnlegirungen* durch Bestimmung des spec. Gewichtes nach Winkler aufmerksam. Anstatt dass das Wasser,

Digitized by Google

welches von dem Körper, dessen spec. Gewicht bestimmt werden soll, verdrängt wird, mit Hülfe des von Winkler construirten Apparates gemessen wird, hat Verfasser brauchbare Resultate gewonnen, wenn das abfliessende Wasser gewogen wurde. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie 1889, p. 48; **19**, 1889. p. 1047.)

Magnesium.

Als bestes *Reductionsmittel* dient wegen seiner Reinheit und seiner sehr kräftig reducirenden Wirkung das *Magnesium*. So lässt es sich nach N. Warren als bestes Mittel zur Entwicklung von chemisch reinem Wasserstoff im Marsh'schen Apparate benutzen; da es eisenfrei ist, kann man es zur Reduction der Eisensalze vor der Titration mit Vortheil anwenden, zumal es viel schneller als das Zink reducirend wirkt. Da Magnesium Zink aus seiner Salzlösung metallisch abscheidet, benutzte Verfasser dieses Verhalten, um in Zinkaschen, die zugleich noch verschiedene Carbonate enthielten, das Zink metallisch abzuscheiden und zu wägen. Auch auf trocknem Wege wirkt Magnesium als ausgezeichnetes Reductionsmittel, denn ausser den Alkalien und den alkalischen Erden werden alle Metalle durch dasselbe reducirt, sogar Kieselsäure und Borsäure. (**37**, 1889. p. 60; **134**, 1889. p. 783; **36**, 1889. p. 765.)

Magnesia. Ein Muster sog. schwerer Magnesia, welches der Firma Keasbey & Mattison von einem amerikanischen Importhause als „heavy calcined Magnesia" englischer Fabrikation angeboten wurde, bestand nach der Analyse aus: Calciumsulfat 79 %, Wasser 20,7 % und Magnesia 0,3 %. (**6**, 1889. p. 121; **134**, 1889. p. 239; **19**, 1889. p. 518.)

Magnesia-Fabrikation aus dem Meerwasser nach Gebr. Schloessing. Das Meerwasser wird mit Kalkmilch versetzt und dadurch die Magnesia als Oxydhydrat gefällt; die milchige Flüssigkeit wird auf grosse von Holz umrahmte ebene Flächen, deren Grund aus Sand besteht, gegossen. Innerhalb 10 Tagen versickert das Wasser und das Trocknen des Niederschlages dauert 20 bis 30 Tage. Man gewinnt bei Marseille auf diese Weise 1 kg Magnesia aus 0,5 cbm Meerwasser und auf 1 qm Sand und 1 Tag, was 1500 t auf 1 ha in einer Campagne beträgt. (**14**, 1889. p. 558; **36**, 1889. p. 750.)

Zur *Fällung geringer Mengen Magnesia* ist nach L. Blum das Natriumphosphat, entgegen der Ansicht Mohr's, dem Natriumammoniumphosphat vorzuziehen, da die Ausscheidung, wenn auch nicht so schnell, so doch vollständiger sich vollzieht und sich schneller abfiltriren lässt. Bei Fällung concentrirter Lösungen ist es gleichgültig, welches der beiden Salze angewendet wird. (**125**, 1889. p. 452; **134**, 1889. p. 539; **36**, 1889. p. 705.)

Magnesiumsulfat. Zur *Prüfung des Bittersalzes* lieferte A. Goldammer einen Beitrag. Bezüglich des Chlorgehaltes verlangt der Verfasser, in Uebereinstimmung mit der Pharma-

Digitized by Google

kopöe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereins, völlige Indifferenz der Magnesiumsulfatlösung gegen Silbernitrat. Für den Arsennachweis in dem Präparat schlägt Goldammer vor, 2 g Bittersalz in 10 cc verdünnter Salzsäure zu lösen und nach Zusatz von Zink und etwas Jodlösung mit Silbernitratpapier zu prüfen. Der Nachweis von Alkalien im Bittersalz gelingt am besten und sichersten nach der von Biltz angegebenen Methode, nach welcher man 2 Theile reinsten Aetzkalk mit 2 Theilen Bittersalz innig zusammenreibt und das Pulver in eine Mischung aus 10 Theilen 90 %igem Weingeist und 10 Theilen Wasser bringt. Nachdem man unter öfterem Umschütteln $1^{1}/_{2}$ bis 2 Stunden hat stehen lassen, fügt man noch 40 Theile absoluten Weingeist hinzu, schüttelt um und filtrirt nach einem Weilchen durch ein mit absolutem Weingeist genässtes Filter ab. Das Filtrat versetzt man mit 4 Theilen Curcumatinctur, wobei, wenn das Bittersalz rein war, die Lösung citronengelb gefärbt wird; bei Anwesenheit von nur $^{1}/_{2}$ % wasserfreien Natriumsulfats tritt orangerothe, bei 1 % bereits dunkelrothe Färbung auf. (**36**, 1889. p. 757.)

Zink.

Gladstone und Hibbert bestimmten das *Atomgewicht des Zinks* auf elektrolytischem Wege und fanden es = 65,3. (Journ. chem. soc. 55, 443.)

Zinkstaub. In einem Zinkstaub des Handels fand E. Reichardt einen auffallend hohen Gehalt an Cadmium (3,1 %) und an Blei (2,46 %) und nur 92,92 % metallisches Zink. (**19**, 1889. p. 752.)

Die *quantitative Bestimmung des Zinks neben Mangan*, und zwar als Zinksulfid, lässt sich nach G. Neumann in ameisensaurer Lösung ausserordentlich leicht und schnell ausführen. Die Resultate sind sehr gut und die Bestimmung ist in den verschiedensten Verhältnissen des Zinks zum Mangan möglich. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889. p. 57; **19**, 1889. p. 272.)

Zur *quantitativen Bestimmung des Zinks* empfiehlt Riban, das betreffende Zinksalz durch Zusatz von Alkalihyposulfat in Zinkhyposulfat zu verwandeln und in diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff zu leiten. (Bull. de la Soc. chim. de Paris 1888. p. 518; **19**, 1889. p. 138.)

Maassanalytische Bestimmung des Zinks nach A. Voigt. Man löst die Zinkerze, Abfälle etc. in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure, verdünnt mit 100 bis 150 cc Wasser, setzt je nach der Menge des Eisens 5 bis 10 g Kaliumtartrat, hierauf Ammoniak zu und titrirt mit einer eingestellten Ferrocyankaliumlösung, bis durch eine Tüpfelprobe auf einer Porzellanplatte durch einen Tropfen Essigsäure bleibende Blaufärbung verursacht wird. Die Ferrocyankaliumlösung (46 g im Liter) wird auf eine Lösung von Zinkchlorid (12,461 im Liter) eingestellt, so dass 1 cc = 1 % Zink entspricht. Bei der Titerstellung wird Eisenchlorid,

Digitized by Google

genügend Kaliumtartrat und Ammoniak zugesetzt. (**126**, 1889. p. 307; **36**, 1889. p. 528.)

Zinkoxyd. Dass eine *Prüfung auf Arsen* bei Zincum oxydatum purum nicht überflüssig ist, zeigt W. Stromeyer jun. Ein von ihm als Zinc. oxydat. pur. via humid. parat. von einer grösseren chemischen Fabrik bezogenes Präparat hielt zwar die Prüfungen der Ph. G. II aus, gab aber beim Behandeln der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff einen deutlichen Niederschlag von Schwefelarsen. Die quantitative Bestimmung ergab einen Gehalt von 0,0868—0,888 % As! Da selbst beim Fällen von arsenhaltigem Zinkchlorid oder -sulfat mit Soda das Arsen als arsenig- oder arsensaures Natrium in das Filtrat gehen, also ein arsenfreies Zinkcarbonat resultiren müsste, so nimmt Verf. an, das von ihm beanstandete Präparat sei trotz gegentheiliger Signirung nicht auf nassem Wege, sondern durch Verbrennen von Zinkdämpfen gewonnen worden. (**19**, 1889. p. 549; **134**, 1889. p. 460; **36**, 1889. p. 538; **133**, 1889. p. 553.)

Brenstein macht auf den *Eisengehalt* im Zincum oxydatum purum aufmerksam und schlägt vor, da ein absolut eisenfreies Zinkoxyd im Handel thatsächlich gar nicht vorzukommen scheint, die Prüfung des reinen Zinkoxyds in folgender Weise abzuändern bezw. zu ergänzen: „Beim vorsichtigen Hinzutröpfeln von Schwefelwasserstoffwasser zur essigsauren Lösung darf der zuerst entstehende Niederschlag nicht gefärbt erscheinen und muss auch bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser rein weiss bleiben (Kupfer, Kobalt, Cadmium, Nickel). Die essigsaure Lösung muss auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak völlig klar bleiben (Blei). Die in 10 Theilen verdünnter Salzsäure (1 Säure, 4 Wasser) bewirkte Lösung darf nach dem Erhitzen mit einigen Körnchen von chlorsaurem Kalium auf reichlichen Zusatz von Rhodankalium gar nicht oder nur ganz unbedeutend geröthet werden." Bei ganz minimalen Mengen von Eisen nämlich, wo die Schwefelwasserstoffprobe, d. h. in ammoniakalischer Lösung, solches noch deutlich anzeigt, bleibt die nicht ganz so scharfe Rhodankaliumreaction aus; es würden sonach Spuren von Eisen unberücksichtigt bleiben können. (**134**, 1889. p. 396; **19**, 1889. p. 712; **36**, 1889. p. 537.)

Ein anderer Autor (Dr. B.) bemerkt hierzu, dass nach seiner Erfahrung eine ziemlich erhebliche Verunreinigung mit Blei übersehen werden könnte, wenn man, wie in dem betreffenden Artikel angegeben, auf die Abwesenheit von Blei daraus schliessen wollte, dass die essigsaure Zinklösung auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak völlig klar bleibt. Es empfehle sich vielmehr, die einfach und leicht auszuführende scharfe Probe vorzunehmen, nämlich das Präparat in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen. Hierbei zeige manches Zinkoxyd, das im Handel als „purum" bezeichnet werde, dass es stark bleihaltig sei, indem es beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure eine durch Bleisulfat oft nahezu undurchsichtig getrübte Lösung gebe, während die essig-

Digitized by Google

saure Lösung desselben Präparats, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, klar bleibe. (**134**, 1889. p. 451; **19**, 1889. p. 801; **36**, 1889. p. 538.)

Kr. führt aus, dass man nicht jedes Zinkoxyd, welches sich in verdünnter Schwefelsäure nicht klar löst, für bleihaltig ansprechen dürfe. Die Trübung der schwefelsauren Lösung rühre häufig von einem Gehalte an Kieselsäure her. Die Schwefelsäure scheidet die Kieselsäure in der unlöslichen Modification ab (die sich aber dennoch, im Gegensatz zum Bleisulfat, erst in einigen Tagen völlig zu Boden setzt); beim Lösen in Essigsäure dagegen entsteht die durchscheinende Modification der Kieselsäure. Immerhin geben die erwähnten Reactionen, neben dem gröberen Korn, ein gutes Merkmal ab, um Zincum oxydatum venale von dem gefällten officinellen Präparat zu unterscheiden, da eben die Kieselsäure in ersterem nie fehlt. (**134**, 1889. p. 471; **19**, 1889. p. 801; **36**, 1889. p. 538.)

Eine Anzahl Proben von *Zincum oxydatum* sind von H. B. Thornton untersucht worden, dabei stellte es sich heraus, dass keine dieser Proben kohlensäurefrei war. Der Gesammtgehalt an basischem Zinkcarbonat ($ZnCO_3(Zn2HO)_2, H_2O$) schwankte zwischen 4,73 u. 21,14 %. Die Eigenschaft des reinen Zinkoxyds, aus der Luft Kohlensäure anzuziehen, dürfte wohl die Ursache sein, dass keine der untersuchten Proben kohlensäurefrei war. — M. Conroy, der ebenfalls eine grosse Anzahl von Zinkoxydmustern, die jedoch direct von den Fabrikanten bezogen waren, untersucht hat, fand dieselben fast alle kohlensäurefrei. (**91**, (3) 1889. p. 221; **19**, 1889. p. 139.)

Volumetrische Bestimmung des Zinkoxyds. R. Benedict und M. Cantor haben gefunden, dass sich freies Zinkoxyd und Zinkcarbonat mit Methylorange als Indicator, Zinksalze unter Zusatz von Phenolphtaleïn scharf titriren lassen. Die Lösung der gewogenen Probe Zinksalz (freies Zinkoxyd und Zinkcarbonat wurden vorher in Säure gelöst) wurde in einer Porzellanschale in der Siedehitze erst mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und dann mit Natriumcarbonatlösung bis zur starken Rothfärbung versetzt, der entstehende Niederschlag wie gewöhnlich auf einem Filter gesammelt und noch feucht mit warmem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült, worauf nach Zusatz von Methylorange mit Salzsäure titrirt wurde. — Ein anderes etwas abweichendes Verfahren, welches nur zur Bestimmung des an Säuren gebundenen Zinkoxydes Verwendung finden kann, ist folgendes: Die stark verdünnte Lösung des Zinksalzes (etwa 0,1 g Zinkoxyd in 50 cc Wasser) wird mit Phenolphtaleïn und dann mit titrirter Natronlauge bis zur intensiven Rothfärbung versetzt. Dann lässt man noch einige Cubikcentimeter Natronlauge hinzufliessen, kocht einige Minuten und titrirt mit Salzsäure zurück. — In Zinksalzen lässt sich unter Anwendung von Methylorange als Indicator sowohl der Gehalt an freier Säure, als an freiem Zinkoxyd ermitteln. Endlich lässt sich auch der Gesammtgehalt von Zinksalzlösungen an Zink-

Digitized by Google

oxyd durch Titration unter Anwendung von Phenolphtaleïn rasch bestimmen, wenn man die Flüssigkeit zuerst mit Methylorange als Indicator neutralisirt und dann in der angegebenen Weise mit Natronlauge titrirt. (**126**, 1888. Heft 8; **36**, 1889. p. 54.)

Ueber ein *basisches Zink-Ammon-Carbonat* der Zusammensetzung $Zn_3(NH_4OH)(CO_3)_2+H_2O$ berichtet G. Kassner. (**19**, 1889. p. 673; **134**, 1889. p. 552.)

Ueber *Zinksalz-Ammoniakverbindungen;* Abhandlung von H. Thoms. (**36**, 1889. p. 629; **101**, 1889. p. 297.)

Mangan.

Ueber die *Empfindlichkeit des Mangannachweises mittels Wasserstoffsuperoxyd* von J. Klein. Verf. macht darauf aufmerksam, wie sich Mangan daran erkennen lässt, dass in seinen klaren ammoniakalischen Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd Dunkelfärbung bez. dunkle Ausscheidung infolge gebildeten Mangansuperoxydhydrates eintritt. Zur Ausführung versetzt man eine wässerige Manganlösung mit soviel Chlorammonium, dass auf den darauf folgenden Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag entsteht, und fügt dann einige Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Je nach der Menge des vorhandenen Mangans tritt Dunkelfärbung oder brauner Niederschlag auf. Verf. berechnet die Empfindlichkeit der Reaction bei Verwendung von 5 cc Lösung für $MnSO_4 + 4H_2O = 1:49000$, für $Mn = 1:200000$. Ausser dem Mangan soll nur das Kobalt ähnliches Verhalten zeigen. (**19**, 1889. p. 77; **134**, 1889. p. 154.)

Eisen.

Ferrum reductum. In verschiedenen Sorten von Ferrum reductum fand H. Beckurts 0,14—2,12 % Natriumcarbonat. Seine in die Germ. III. aufgenommene Forderung lautet daher: Feuchtes rothes Lackmuspapier darf durch Ferrum reductum nicht gebläut werden. (**19**, 1889. p. 997; **134**, 1889. p. 581; **36**, 1889. p. 565.)

Die *Methoden zur Titration des Eisens in salzsaurer Lösung* leiden an dem Uebelstande, dass sich die Endreaction (Rosafärbung) durch die im Verlaufe der fortschreitenden Bildung von Eisenchlorid auftretende Gelbfärbung nicht sicher erkennen lässt. Um dem abzuhelfen giebt C. Reinhardt an, man solle durch Zusatz von conc. Phosphorsäure das entstehende Eisenchlorid in farbloses „Ferriphosphat" umwandeln. Er benutzt zur Ausführung: 1. eine Chamaeleonlösung von 6 g $KMnO_4$ im Liter; 2. eine Lösung von 200 g cryst. Mangansulfat, 1000 cc Phosphorsäure von 1,3 spec. Gew. und 400 cc Schwefelsäure von 1,8 spec. Gew. in 3 Liter; 3. eine Lösung von 50 g Quecksilberchlorid im Liter; 4. eine Auflösung von 30 g eisenfreiem Zinn mit 125 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht im Liter. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die salzsaure Eisenchloridlösung mit einem Ueberschuss von Zinnchlorürlösung, fügt alsdann etwa

Digitized by Google

60 cc der Quecksilberchloridlösung hinzu und giesst die durch Abscheidung von Calomel getrübte Flüssigkeit in ein durch Chamaeleon schwach geröthetes Gemisch von 60 cc der freie Schwefelsäure und freie Phosphorsäure enthaltenden Mangansulfatlösung mit $1^1/_2$ Liter Wasser und titrirt bis rosa. (**38**, 1889. p. 323; **134**, 1889. p. 214; **36**, 1889. p. 483.)

Zur *Prüfung der officinellen Chemikalien auf Eisengehalt* lässt die Pharmakopöe bekanntlich bald Rhodankalium, bald Ferrocyankalium oder Schwefelammonium oder Tannin benutzen. G. Vulpius hat eine grössere Reihe von Versuchen gemacht, um die Schärfe, Verwendbarkeit und Mängel der vier genannten Reagentien festzustellen. Beim Rhodankalium zeigte sich, dass die Stärke der erhaltenen Reaction beinahe mehr von der Menge des zugesetzten Reagens, als von der Grösse des vorhandenen Eisengehaltes abhängt, so dass die Gefahr einer falschen Schätzung des Verunreinigungsgrades sehr nahe liegt, wenn man nicht regelmässig einen namhaften Ueberschuss von Rhodankalium der überdies stets sauer zu machenden Lösung des Präparates zusetzt. — Die Verwendung von Schwefelammonium erfordert eine alkalische Lösung, was bei Prüfung von Säuren, besonders von Salzsäure, wenig angenehm ist. Bei der Prüfung der weinsauren Salze findet eine so merkliche Verzögerung des Eintritts der Reaction statt, wenn es sich um sehr kleine Mengen Eisen handelt, dass sich die Anwendung des Schwefelammoniums in diesem Falle sicherlich nicht empfiehlt. — Sehr beschränkte Brauchbarkeit besitzt das Tannin; in sauren Flüssigkeiten versagt das Reagens ganz, alkalische Flüssigkeiten aber werden schon an und für sich je nach ihrer Concentration gelblich, röthlich oder bräunlich gefärbt, ganz abgesehen davon, dass die etwa erhaltene Eisenreaction manchmal nachdunkelt, manchmal auch wieder verblasst, also unbeständig ist. — Dagegen erweist sich das Ferrocyankalium überall als brauchbar, denn die nothwendige schwache Ansäuerung mit Salzsäure stösst bei keinem der hier in Frage kommenden Präparate auf Hindernisse. Vielfach wird diesem Reagens eine zu grosse Empfindlichkeit vorgeworfen; verdünnt man aber da, wo eine gelindere Beurtheilung am Platze ist, die Lösung des zu prüfenden Präparates auf 1:50 und zieht stets nur eine sofort eintretende Blaufärbung in Betracht, so kann das Ferrocyankalium ganz allgemein zur Prüfung pharmaceutischer Chemikalien auf Eisen benutzt werden. Bei Prüfung von Zinksalzen ist das Reagens im Ueberschuss anzuwenden. (**19**, 1889. p. 996; **36**, 1889. p. 598.)

Meier empfiehlt in Drugg. Bullet. als *allgemeines Eisenreagens*, wenn es nicht auf die Kenntniss der Oxydationsstufe, in der das Eisen sich befindet, ankommt, der nöthigenfalls mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit eine kleine Menge folgender, angeblich lange haltbaren Lösung zuzufügen: Kaliumferrocyanid 0,3, Kaliumferricyanid 0,06, 20 % Spiritus 30,0. (**33**, 1889. p. 204.)

Ferribromid Fe_2Br_6 soll sich nach L. de Koningk beim

Digitized by Google

Kochen der wässerigen Lösung in $Fe_2Br_4 + Br_2$ zerlegen. Will man also von überschüssigem Brom und von Ferrobromid freie Lösungen von Ferribromid erhalten, so muss man durch die aus Eisen, Brom und Bromwasserstoffsäure erzielte Lösung so lange (tagelang) einen Strom von Luft oder Kohlensäure leiten, bis das austretende Gas Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Da das Ferribromid ein Zwischenglied zur Darstellung des Bromkaliums bildet, so besitzt diese Mittheilung auch specielles pharmaceutisches Interesse. Aber noch in anderer Hinsicht ist sie von Wichtigkeit, insofern als sie in sehr einfacher Weise die bromübertragende Wirkung des Eisenbromides und Eisenchlorides, wie sie durch V. Meyer, A. Scheufelen und Page beobachtet wurde, erklärt. (**126**, 1889. p. 149; **134**, 1889. p. 238.)

Syrupus Ferri jodati. A. Kremel empfiehlt als sehr geeignet zur Aufbewahrung des Jodeisensyrups einen geringen Zusatz von Citronensäure (**92**, 1889. p. 12; **134**, 1889. p. 291.)

Die *Belichtung des Präparates* will A. H. dadurch unterstützen, dass er die Hälfte des Aufbewahrungsgefässes mit weissem Papier hinterklebt. (**134**, 1889. p. 451.)

O. Linde empfiehlt in einer kritischen Uebersicht der zur Conservirung des Jodeisensyrups bisher vorgeschlagenen Methoden Fruchtzucker an Stelle von Rohrzucker zu verwenden. (**36**, 1889. p. 416.)

Schnelles Verfahren zur Reduction von Ferrisulfat bei der volumetrischen Analyse nach Jones. Die durch die Reduction des Ferrisulfats bei der Bestimmung von Eisen nach der Permanganatmethode sich bietenden Unbequemlichkeiten werden völlig beseitigt durch die Filtration der Ferrisulfatlösung durch gepulvertes Zink. Die Korngrösse des angewandten Zinks ist derart, dass dasselbe ein 40 bis 60 Maschensieb passirt. Jones beschreibt einen Apparat, bei welchem sich ca. 300 g Zink in einer verticalen Röhre befinden, die von der Ferrisulfatlösung durchflossen wird. Die Füllung reicht für 60 Filtrationen aus. Das Zink ist vor dem Filtriren der Ferrisulfatlösung mit verdünnter Schwefelsäure zu waschen. Andererseits geben nach Ansicht des Ref. die grossen Mengen Zink, welche in Lösung gehen, wohl leicht zu Fehlern Anlass. (**38**, 1889. No. 11; **36**, 1889. p. 378.)

Ferrisulfat. Eine *desoxydirende Wirkung der Kälte* will Lanquepin an Lösungen von Ferrisulfat wahrgenommen haben. Eine in einem beschädigten Glase aufbewahrte 30 %ige Ferrosulfatlösung hatte sich, obschon am Lichte stehend, so stark oxydirt, dass die Flüssigkeit gelb war und eine Ockerschicht die Wände des Glases bedeckte. Während des Winterfrostes war die ganze Flüssigkeit zu einem grünlich-weissen Eisblock erstarrt, welcher beim Aufthauen eine ebenso gefärbte Lösung lieferte, während jene Ockerausscheidung wieder vollständig verschwunden war. Das Auffallendste aber ist, dass nun diese Lösung sich nicht wieder unter Oxydbildung zersetzt haben soll. Nachprüfung in der Richtung einer Erforschung eventuellen Lichteinflusses bei

Digitized by Google

diesen Vorgängen scheint sehr gerathen. (**75**, 1888. T. 18. p. 492; **19**, 1889. p. 93.)

Eisenoxyd. Eine *neue Darstellungsmethode von löslichem Eisenoxyd* giebt Pesci an. Derselbe hat beobachtet, dass, wenn eine Lösung von Eisenchlorid mit einer Lösung von Kaliumnitrit gemischt wird, Stickoxyd entwickelt wird und das Eisenoxydhydrat in einer farblosen Flüssigkeit schwimmt. Wenn dieses Eisenoxydhydrat im Dialysator oder auf dem Filter durch Auswaschen von den letzten Spuren der Salze befreit ist, so wird es in Wasser löslich, und diese Lösung zeigt alle Eigenschaften des dialysirten Eisens. (**36**, 1889. p. 346.)

Der rothbraune durch Fällen von Eisenchloridlösung mit Ammoniak erhaltene Körper, der als Eisenoxydhydrat betrachtet wird, ist nach van Bemmelen ein *Colloid* von unbestimmter Zusammensetzung. (**24**, 1888. p. 827; **36**, 1889. p. 33.)

Liquor Ferri dialysati wird nach J. Kranzfeld am besten durch Ausfrierenlassen concentrirt. Zu dem Zwecke füllt man die dialysirte Lösung in grosse Trichter, deren Ablaufrohr durch Korkstopfen oder Quetschhähne geschlossen ist. Man lässt gefrieren und zieht alsdann die noch flüssigen Antheile durch Lüften der Verschlüsse ab. Das spec. Gew. hatte sich dadurch z. B. in einem gegebenen Falle von 1,014 bis auf 1,022, der Gehalt an Eisenoxydhydrat von 1,5 auf 2,5 % erhöht. Durch wiederholtes Ausfrieren konnte mit Leichtigkeit ein Liquor erhalten werden, welcher die Dichte 1,046 und einen Gehalt von 5 % Eisenoxydhydrat besass. (**133**, 1889. p. 373; **134**, 1889. p. 428; **36**, 1889. p. 557; **124**, 1889. p. 398.)

Liquor Ferri oxychlorati. Zur *Bestimmung der Säure* werden nach E. Dieterich 10 g des Liquors in einem 200 cc fassenden Kolben mit 150 cc Wasser verdünnt und mit 20 cc $^1/_2$ N.-Ammoniak versetzt. Nachdem der Kolben sodann zur Marke aufgefüllt und der Inhalt filtrirt ist, werden 100 cc des Filtrats mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure titrirt und das auf diese Weise ermittelte, zur Sättigung der vorhandenen Säure verbrauchte Ammoniak auf Chlorwasserstoff berechnet (1 cc $^1/_2$ NH_3 = 0,01825 HCl). **36**, 1889. p. 240.)

Zur *Herstellung des dialysirten Eisens* geben Kruysse und Kramer eine Anleitung nebst Abbildung eines Dialysators. (**115**, 1889. p. 47; **134**, 1889. p. 238 u. 348.)

Eisenoxydul-Glycerite. Zur *Haltbarmachung von Eisenoxydulsalzlösungen* empfiehlt Chr. Arthur das Glycerin, welches bekanntlich schon öfter zu dem Zweck vorgeschlagen worden ist. (**91**, 1889. p. 841; **134**, 1889. p. 290.)

Aluminium.

Ueber die *Darstellung des Aluminiums und seiner Legirungen, sowie deren Eigenschaften;* Abhandlung in **36**, 1889. p. 171; **134**, 1889. p. 521.

Digitized by Google

Ueber die *Darstellung des Aluminiums* nach L. Grabau siehe **134**, 1889. p. 642.)

Ueber *Aluminium* hielt Roscoe einen sehr interessanten Vortrag in der Royal institution. (**91**, 1889. Mai. p. 958; **134**, 1889. p. 429.)

Die *Aluminium-Industrie der Gegenwart.* Nach dem Vortrage von Roscoe aus dem Englischen von Karl Mohr. (**101**, 1889. p. 213.)

Ueber *Darstellung von Aluminium* und von reinem Aluminiumchlorid von Ch. F. Maberg. (**24**, 1889. p. 2658; **134**, 1889. p. 792; **36**, 1889. p. 762.)

Aluminiumblech in der Löthrohr-Analyse an Stelle der Kohle verwendet Rost. (**32**, 1889. p. 704; **36**, 1889. p. 475.)

Neues Verfahren zur *Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat* nach K. J. Bayer. (**133**, 1889. p. 71.)

Ueber die *Anwendbarkeit der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction zum Nachweis freier Schwefelsäure im Aluminiumsulfat, Alaun* u. s. w. von E. Egger. Zur Ausführung der Prüfung pulvert man den Alaun sehr fein, befeuchtet mit Wasser, übergiesst mit einem Gemisch aus 2 Th. Alkohol und 3 Th. Aether, schüttelt durch, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt ab, lässt den Alkohol und Aether verdunsten, setzt Cholsäure und Furfurol hinzu und erwärmt. Bei Untersuchung von 20 g Alaun, welchen 0,016 % SO_3 zugesetzt waren, konnte man noch deutliche Rothfärbung beobachten. (**32**, 1889. p. 393; **133**, 1889. p. 251.)

Aluminiumsesquisulfit und Aluminiumpersulfit werden von Wade als nicht irritirende und ungiftige Antiseptica empfohlen. Ersteres ist in Wasser unlöslich, letzteres in Wasser löslich. Das Sesquisulfit kann dargestellt werden durch Mischung der wässerigen Lösungen von Kalialaun (10 Theile) und Natriumsulfit (8 Theile); der sich abscheidende Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Das Persulfit wird aus dem Sesquisulfit durch Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure erhalten. Die Lösung des Persulfits wird ohne Anwendung von Wärme zur Krystallisation gebracht. (**91**, (3) 1889. p. 425; **19**, 1889. p. 280; **134**, 1889, p. 7; **133**, 1889. p. 29; **92**, 1889. p. 474.)

Kupfer.

Die *quantitative Bestimmung des Kupfers auf maassanalytischem Wege* von M. Haupt. Fügt man zu einer Lösung eines Kupferoxydsalzes Jodkalium, so entsteht ein Niederschlag von Kupferjodür, während die Hälfte des Jods, welches dem in Reaction getretenen Jodkalium angehört hat, frei wird und im Ueberschuss des Fällungsmittels in Lösung bleibt: $2 CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + 2J$. Hieraus folgt, dass man im Stande ist, aus der Menge des ausgeschiedenen Jods einen Schluss auf die Quantität des Kupfersalzes zu ziehen, welches die Jodausscheidung bewirkte; und da wir im Natriumthiosulfat ein geeignetes Mittel zur Jodbestimmung besitzen, so ist auch hiermit

der Weg zur maassanalytischen Kupferbestimmung nahe gelegt. — Verf. giebt sodann eine Anleitung zur Bestimmung wasserlöslicher Kupfersalze, zur Bestimmung des Kupfergehalts in Legirungen, zur Bestimmung des Kupfers in einer nickelhaltigen Legirung und zur Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Eisen. (**36**, 1889. p. 509.)

M. Haupt weist nach einer ihm zugegangenen Mittheilung darauf hin, dass die maassanalytische Bestimmung des Kupfers in einer Abhandlung, von welcher er keine Kenntniss hatte — soweit es sich um das zu Grunde liegende Princip handelt — bereits in den Annalen für Chemie und Pharmacie 1854. 91, 237 von de Haën bekannt gegeben ist. (**36**, 1889. p. 549.)

Folgende sehr empfindliche *Reaction auf Kupfer*, welche auch bei Gegenwart anderer Metallsalze angestellt werden kann, giebt Denigès an. 2 cc einer kalt gesättigten Kaliumbromidlösung werden mit 1 cc concentrirter Schwefelsäure gemischt und sofort 2 bis 3 Tropfen der auf Kupfer zu untersuchenden sehr verdünnten Lösung hinzugegeben. Bei Vorhandensein von Kupfer tritt sofort eine carminrothe Färbung auf, welche beim Erhitzen noch deutlicher wird und auf Zusatz von Wasser verschwindet. Der Verfasser selbst empfiehlt, etwa durch Schwefelsäure fällbare Substanzen aus der zu untersuchenden Flüssigkeit zunächst durch Fällung mit Schwefelsäure zu entfernen und erst das klare schwefelsaure Filtrat zur Prüfung zu benutzen. (**43**, 108. p. 576; **36**, 1889. p. 362.)

Ueber ein angebliches *Reagens auf Kupfersalze* berichtet Buisine. Eine mit Pyrogallussäure versetzte gesättigte Lösung von neutralem Natriumnitrit giebt nach Aliamet selbst mit sehr verdünnten Kupferlösungen Rosafärbung. Nach B. wirken sehr verdünnte Lösungen der meisten Metallsalze, selbst destillirtes Wasser ebenso; die Reaction tritt nur ein, wenn die Flüssigkeit alkalisch bleibt, eine Spur Säure hebt sie auf. Bedingung ist, dass die Flüssigkeit lufthaltig ist, selbst das Reagens absorbirt langsam Sauerstoff und färbt sich roth. (**38**, 1888. Rep. p. 321; **36**, 1889. p. 14.)

Kupferoxyd. Für die *Prüfung* des Cuprum oxydatum auf Salpetersäure wurde von der Pharmakopoe-Commission des deutschen Apothekervereins bei dem Artikel der Ph. G. II. eine zweckmässigere Ausführung vorgeschrieben: „0,2 g Kupferoxyd, in 2 cc verdünnter Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme gelöst und mit 2 cc Ferrosulfatlösung vermischt, dürfen keine braune Zwischenzone geben, wenn 1 cc Schwefelsäure langsam zugefügt wird.“ (**19**, 1889. p. 344.)

Kupfersulfat. Bestimmung des schwefelsauren Kupfers im Kupfervitriol des Handels. Benoit schlägt ein der Fehling'schen Methode ähnliches, umgekehrtes Verfahren vor. Als Normallösung dient eine Milchzuckerlösung (9,0 g reiner Lactose im Liter). Zur Verwendung gelangen ferner in bekannter Weise Seignettesalz

Digitized by Google

und Aetznatron. (Rep. de Ph. 1889. p. 337; **36**, 1889. p. 705; **92**, 1889. p. 658.)

Zur *Bestimmung des im Kupfersulfat des Handels enthaltenen Eisens*. Nach G. Denigès ist die Methode der Bestimmung des Eisens mittels titrirter Chamäleonlösungen für die direkte Bestimmung der Ferro- und Ferrisalze im Kupfersulfat wohl verwendbar. (d. **92**, 1889. p. 785.)

Gold.

Goldbromür kommt seit einiger Zeit sehr in Aufnahme und zwar infolge der Studien von Gouibert, welcher dasselbe bei einseitigem Kopfschmerz und besonders bei Epilepsie empfiehlt. (**14**, 1889. p. 802.)

Goldarseniat, welches in Frankreich kurze Zeit therapeutisch verwendet wurde, erwies sich nach Carles als ein Gemenge von Goldchlorid und Natriumarseniat. (**75**, 1889. T. 19. p. 374; **19**, 1889. p. 611; **36**, 1889. p. 439.)

Silber.

H. Alt empfiehlt zum *Einstellen von Silberlösungen* Baryumchlorid zu benutzen. Er löst eine gewogene Menge in Wasser, fügt einen Ueberschuss von Zinksulfat hinzu, versetzt mit Kaliumchromat und titrirt mit Silberlösung bis zu eintretender Röthung. Es ist nothwendig, das Baryum durch Zinksulfat zunächst auszufällen, weil sonst das als Indicator Verwendung findende Kaliumchromat unlösliches Baryumchromat geben würde. (**38**, 1889. No. 83.)

Quecksilber.

Die *Molekulargrösse des Quecksilbers* ist nach Biltz und V. Meyer bei 1700 ° C. = Hg. (**24**, 1889. p. 725.)

Behufs *Reinigung des Quecksilbers* lässt Crafts 24 Stunden lang einen Strom atmosphärischer Luft hindurchsaugen; die Verunreinigungen sammeln sich als schwarzer Staub auf der Oberfläche. (Bull. soc. chim. 1888. 49, 856; **36**, 1889. p. 155.)

Ueber den Nachweis des Quecksilbers in thierischen Secretionen s. Toxikologie.

Zur Frage von der *Resorption des Quecksilbers im thierischen Organismus* von Pinner. (**85**, 1889. Juli; **19**, 1889. p. 856.)

Eine von W. Feit angegebene Methode zur *quantitativen Bestimmung des Quecksilbers* stützt sich auf die Einwirkung von arseniger Säure auf Quecksilber-Oxyd resp. -Oxydul. Man versetzt eine Quecksilberlösung mit einem Ueberschusse von Natronlauge, alsdann mit einer genau eingestellten alkalischen Lösung von arseniger Säure und kocht kurze Zeit. (**125**, 1889. p. 314; **36**, 1889. p. 505.)

Ein Verfahren zur *titrimetrischen Bestimmung von Quecksilber und Silber mittels Jodkalium* nach A. Carnot gründet sich auf die Unlöslichkeit des Jodquecksilbers und Jodsilbers in salpeter-

Digitized by Google

säurehaltiger jodalkalifreier Flüssigkeit. Fügt man zu einer stark salpetersauren Metalllösung etwas Stärkelösung und tröpfelt in diese Flüssigkeit eine Jodkaliumlösung, so entsteht so lange ein gelber bis rother Niederschlag, als noch Metall (Silber oder Quecksilber) in der Lösung vorhanden ist; sobald Jodkali im Ueberschuss ist, färbt das durch die Säure in Freiheit gesetzte Jod die Stärke blau. Man könnte das ausgeschiedene Jodmetall wiegen, aber es ist bequemer, eine titrirte $^1/_{10}$-Normaljodkaliumlösung (16,61 g im Liter) zu verwenden, um dann direkt aus dem Verbrauch der Anzahl Kubikcentimeter den Gehalt an Quecksilber oder Silber berechnen zu können. Bei Bestimmung des Quecksilbers geht man am besten vom Sublimat aus. In einem Becherglase werden zu 100 oder 150 cc einer Lösung 10 cc HNO_3 und etwas Stärkekleister gegeben und unter Umrühren die $^1/_{10}$-Normaljodkaliumlösung zugetröpfelt; zuerst erzeugt jeder Tropfen einen gelben Niederschlag, der sich unter Umrühren wieder auflöst, dann wird der Niederschlag allmählich roth und in dem Moment, in welchem das Quecksilber in Jodquecksilber verwandelt ist, ruft der neu hinzugefügte Tropfen Jodkalium eine Färbung der Stärke durch frei gewordenes Jod hervor. Sobald die rothe Färbung des Niederschlags verschwunden ist, ist der Punkt, welcher das Ende der Reaction anzeigt, erreicht. Durch diese erste Operation hat man annähernd den Gehalt an Quecksilber erfahren; will man nun denselben genau feststellen, so fügt man beinahe die ganze Menge der erforderlichen Jodkaliumlösung auf einmal nebst Säure und Stärke zu und titrirt dann vollständig aus. Verfasser hat sehr genaue (bis $^1/_{10}$ mg anzeigende) Resultate nach dieser Methode erhalten, macht aber darauf aufmerksam, dass dieselbe nicht anwendbar ist, wenn freie Salzsäure in der Lösung vorhanden ist, und ebenfalls ungenaue Resultate bei Anwesenheit grösserer Mengen von Chloralkalien liefert. — Die Bestimmung des Silbers wird in ähnlicher Weise vorgenommen. Nachdem man in einer Silberlösung annähernd den Metallgehalt ermittelt hat, fügt man unter Umrühren die berechnete Menge Jodkaliumlösung zu. Von dem sich alsbald rein gelb abscheidenden Niederschlag von Jodsilber giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag nach und setzt zu den vereinigten Flüssigkeiten etwas HNO_3 und Stärkelösung Wird diese Lösung durch Zusatz von Jodkaliumlösung blau, so ist schon zuviel des Titers zugesetzt, und man hat daher den Ueberschuss von Jodkalium mit Silberlösung zurückzutitriren. (**134**, 1889. p. 644.)

Ueber den *Nachweis des Quecksilbers als Oxydimercuriammoniumjodid* von J. Klein. Verf. schlägt zu diesem Zweck vor, die Nessler'sche Reaction umzukehren, indem er aus der durch Ammoniak hervorgerufenen Bildung des rothen Niederschlages in einer alkalischen Quecksilberjodid-jodkaliumlösung auf vorhandenes Quecksilber schliesst. Zur Ausführung der Probe versetzt man die zu prüfende wässerige, ev. angesäuerte Lösung mit soviel

Digitized by Google

Jodkalium, dass ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder löst, fügt alsdann Natronlauge und etwas Chlorammonium hinzu; bei Gegenwart von Quecksilber entsteht gelbrothe Trübung, oder ein solcher Niederschlag. Ein allzu grosser Ueberschuss von Jodkalium ist zu vermeiden, weil er lösend auf den Niederschlag wirken würde. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction wird bei Anwendung von 7 cc Flüssigkeit für Hg zu 1:80000, für HgCl zu 1:58000 angegeben. Als unterstützende Reaction wird sich die beschriebene neben derjenigen mit Zinnchlorür sehr wohl verwenden lassen. Falls es sich jedoch, wie im Harn, um den Nachweis kleinster Quecksilbermengen handelt, wird nach wie vor der Fürbringer'schen Methode, welche noch den Nachweis des Quecksilbers in einer Verdünnung 1:200000 gestattet und von dem Verfasser überhaupt nicht in den Bereich seiner Kritik gezogen, der Vorzug zu geben sein. (**19**, 1889. p. 73; **124**, 1889. p. 165: **133**, 1889. p. 202; **134**, 1889. p. 147; **36**, 1889. p. 164.)

Ueber die Bestimmung des Quecksilbers in Unguentum Hydrarpyri cinereum s. Galenische Präparate.

Das *Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Natriumhydroxyd* studirte C. Barfoed und gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Der durch NaOH hervorgerufene Niederschlag ist nicht, wie Guibourt behauptet, ein Gemisch von Quecksilber und Quecksilberoxyd allein, sondern besteht ursprünglich aus Quecksilberoxydul, Quecksilber und Quecksilberoxyd, welches Gemisch bis zu 81 % Hg_2O enthielt. 2. Der Niederschlag wird, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, sowohl im Lichte als im Dunkeln oxydirt, indem das Quecksilberoxydul in Oxyd übergeht. Bei ungehindertem Luftzutritt wird der Niederschlag unter Verdunstung des freien Quecksilbers und Uebergang von Hg_2O in 2HgO allmählich gelb. 3. Dies geht jedoch nur langsam vor sich, während bei 100° Verdunstung und Oxydation rasch erfolgen, so dass der Niederschlag bald gelb wird. 4. Flüssiges Quecksilber kann eine so bedeutende Menge von Quecksilberoxyd aufnehmen, dass eine salbenähnliche Masse entsteht. 5. Die Quecksilberdämpfe werden leicht von Goldchloridlösung absorbirt und reduciren das Gold aus derselben. Diese Reaction ist so scharf, dass die Flüchtigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur mittels derselben innerhalb weniger Minuten nachgewiesen werden kann. Selbst noch bei — 8° konnte die Flüchtigkeit des Quecksilbers mittels der 1 %igen Goldchloridlösung erwiesen werden. (**79**, 1888. p. 441; **19**, 1889. p. 180; **134**, 1889. p. 151.)

Das *Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Ammoniak* hat C. Barfoed ebenfalls untersucht und Folgendes gefunden: 1. Die Ammoniakniederschläge der Quecksilberoxydulverbindungen geben bei Luftzutritt und unter Umständen, wo keine chemische Zersetzung derselben anzunehmen ist, gegen die Hälfte des enthaltenen Quecksilbers in freiem und gasförmigem Zustande ab, wobei sie ihre dunkle Farbe verlieren. 2. Sie enthalten ursprüng-

lich gleichviel freies und gebundenes Quecksilber; beim Liegen geht aber ein Theil des ersteren in die gebundene Form über. 3. Die weissen oder hellen Verbindungen, die, nachdem das freie Quecksilber verdunstet ist, zurückbleiben, stimmen mit den Ammoniakniederschlägen der Quecksilberoxydverbindungen überein. 4. Die dunklen Niederschläge sind also nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, Mercuroammoniumverbindungen und enthalten auch nicht solche, sondern sie sind Gemische von Quecksilber und Mercuriammoniumverbindungen. 5. Das sogenannte Quecksilberchlorür-Ammoniak von Rose, welches aus den wasserfreien Substanzen erhalten wird, stimmt mit dem Niederschlage des Chlorürs überein, enthält jedoch nebenbei Chlorammonium. (**79**, 1889. p. 201; **19**, 1889. p. 552; **36**, 1889. p. 483; **134**, 1889. p. 304.)

Ueber *ammoniakalische Quecksilberverbindungen* hat Rammelsberg eine wichtige Arbeit veröffentlicht, welche über die Constitution dieser Verbindungen, namentlich des weissen Präcipitats aufklärt. Bei Einwirkung von Ammoniakgas sowohl wie wässerigem Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht die als „Millon's Base" bekannte Verbindung $2HgO + H_3N$, ein blassgelbes Pulver, welches weder an der Luft, oder im Wasser, noch auch beim Kochen mit Wasser Ammoniak verliert, auch durch starke Basen kaum angegriffen wird. Die Verbindung ist das Hydrat eines Mercurammoniumhydroxyds, $NHg_2OH + H_2O$, welches das Hydratwasser beim Trocknen verliert. Verdünnte Salzsäure verwandelt die Millon'sche Base in blassgelbes, unlösliches Mercurammonchloridhydrat, $NHg_2Cl + H_2O$; das Wasser entweicht vollständig erst bei 200 °, wobei das blassgelbe Chlorid NHg_2Cl zurückbleibt. — Die Doppelsalze des Mercurammonchlorids mit Ammoniumchlorid bildet der bekannte „weisse Präcipitat" in seinen zwei Formen. Der officinelle unschmelzbare weisse Präcipitat, der durch Hinzufügen von Quecksilberchlorid zu überschüssigem Ammoniak entsteht, hat, wie Kane zuerst feststellte, die Zusammensetzung HgH_2NCl. Der schmelzbare weisse Präcipitat, der durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniumchlorid und Natriumcarbonat entsteht, ist, ebenfalls nach Kane, aus $HgH_6N_2Cl_2$ zusammengesetzt. Wie schon Kane nachwies, giebt der unschmelzbare weisse Präcipitat beim Erhitzen mit Kalilauge die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak ab. Rammelsberg hat nun gefunden, dass der schmelzbare weisse Präcipitat bei gleicher Behandlung drei Viertel seines Stickstoffs in Form von Ammoniak abgiebt. Hieraus, sowie auch aus der Thatsache, dass der unschmelzbare weisse Präcipitat durch Kochen mit Salmiaklösung in schmelzbaren umgewandelt werden kann, zieht Rammelsberg den Schluss, dass beiden Formen des weissen Präcipitats dieselbe Verbindung zu Grunde liegt, die in den einzelnen Fällen nur mit verschiedenen Mengen Ammoniumchlorid zu Doppelsalz verbunden ist: Unschmelzbarer weisser

Digitized by Google

Präcipitat: $NHg_2 . Cl + NH_4Cl. = 2(HgH_2NCl)$. Schmelzbarer weisser Präcipitat: $NHg_2 Cl + 3NH Cl = 2(HgH_6N_2Cl_2)$. (**79**, 1888. p. 558; **19**, 1889. p. 181; **134**, 1889. p. 158; **36**, 1889. p. 214.)

Ueber die *Zusammensetzung und einige Reactionen der durch Ammoniak aus Quecksilberchloridlösungen gefällten Chlorquecksilberammoniakverbindungen* berichtet G. André. (**75**, 1889. T. XX. p. 23; **19**, 1889. p. 906.)

Ueber die *Löslichkeit des weissen Präcipitates in Ammoniumcarbonat* hat St. Johnson Versuche angestellt, aus welchen hervorgeht, dass sogar nach vollständiger Ausfällung einer Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak zugesetztes Ammoniumcarbonat das Präcipitat wieder auflöst. (**37**, 1889. p. 234; **91**, 1889. No. 989. p. 991; **19**, 1889. p. 906; **134**, 1889. p. 361.)

Ueber *Quecksilberoxychloride* von K. Thümmel. Als Hauptergebniss der grösseren Arbeit ist anzuführen, dass im Gegensatz zu Roucher, welcher 15 Quecksilberoxychloride kennt, nur 5 als feste, einheitliche Verbindungen anzusehen sind, nämlich: Quecksilberoxydichlorid $= HgO . 2HgCl_2$; Quecksilbermonoxychlorid $= HgO . HgCl_2$; Quecksilberdioxychlorid (rothes und schwarzes) $= 2HgO . HgCl_2$; Quecksilbertrioxychlorid $= 3HgO . HgCl_2$ und Quecksilbertetraoxychlorid $= 4HgO . HgCl_2$. Alle anderen ausser diesen sind entweder Modifikationen oder gar nur Gemische verschiedener Oxychloride. — Verf. bespricht eingehend die Bildungsweise und Eigenschaften der oben genannten Oxychloride. (**19**, 1889. p. 589.)

Quecksilberoxyd (rothes). H. C. Vielhaber hat gelegentlich verschiedener Apotheken-Revisionen ein mit metallischem Quecksilber durchsetztes Quecksilberoxyd gefunden. Wird ein solches Präparat in der Handfläche mit dem Zeigefinger der anderen Hand zerrieben, so können oft schon mit blossem Auge die spiegelnden Kügelchen des metallischen Quecksilbers gesehen werden. Zumeist stammten diese Präparate von grossen Fabrikfirmen, welche vermuthlich bei der Darstellung grosse Mengen salpetersaures Salz in Arbeit nehmen. Es kann hierbei nicht ausbleiben, dass gewisse Theile trotz des umsichtigsten steten Umrührens der Masse sehr ungleichmässig erhitzt werden, wodurch ein theilweise weiterer Zerfall in Sauerstoff und Metall erzielt wird. Verfasser empfiehlt aus diesem Grunde die Herstellung des Quecksilberoxyds in kleineren Mengen im Apotheken-Laboratorium. (**19**, 1889. p. 121; **36**, 1889. p. 146; **134**, 1889. p. 147; **116**, 1889. p. 116; **124**, 1889. p. 180.)

C. Jehn bestätigt den beobachteten Gehalt an metallischem Quecksilber in dem Handelspräparat und glaubt, dass selbst bei der Bereitung des Oxydes in kleinem Maassstabe, wie sie Vielhaber empfiehlt, der Eintritt einer theilweisen Zersetzung nicht zu vermeiden sei. Jehn fand in sieben von verschiedenen Firmen erhalhaltenen Proben des Präparates einen Metallgehalt. Aus dem Grunde glaubt Jehn die Frage in Erwägung ziehen zu sollen, ob

Digitized by Google

nicht die gelbe Modification in die allotrope rothe übergeführt werden kann? Vielleicht, indem frisch gefälltes gelbes Oxyd stundenlang unter Lichtabschluss im Wasserbade, oder bei höherer, aber noch unter der Zersetzungstemperatur liegender Hitze im Paraffinbade erwärmt wird, sei es nun unter Wasser oder unter einer anderen indifferenten, als Contactsubstanz wirkenden Flüssigkeit. Man erhielte so, falls die erwähnte Ueberführung möglich, ein Präparat, welches tadellos sein würde. (**14**, 1889. p. 373; **36**, 1889. p. 322.)

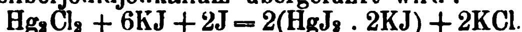
Quecksilberoxyd (gefälltes.) Nach den Erfahruugen von L. Reuter wird das gefällte und nicht über 30 ° getrocknete Quecksilberoxyd innerhalb einer Stunde durch Oxalsäure völlig in das weisse Oxalat übergeführt. Bei höherer Temperatur getrocknete Sorten brauchen mehrere Stunden. Da aber auch das rothe Quecksilberoxyd nach etwa 20stündiger Einwirkung in das weisse Oxalat übergeführt werden kann, so stellt Verf. die Forderung, dass die Umwandlung des gefällten Quecksilberoxyds durch Oxalsäure in das weisse Oxalat innerhalb einer Stunde vor sich gehen solle. (**13**, 1889. No. 41; **134**, 1889. p. 691.)

Quecksilberchlorid. Die *Werthbestimmnng der Quecksilberchlorid-Verbandstoffe* nach Versuchen von H. Beckurts und P. Nehring. Ersterer giebt zunächst eine Kritik der bis dahin veröffentlichten einschlägigen Methoden. Gegen das von Beckurts vorgeschlagene Verfahren (s. Jahresber. 1887 p. 507), nach welchem die Sublimatverbandstoffe mit kochsalzhaltigem Wasser ausgezogen werden, im Auszuge das Quecksilberchlorid durch überschüssiges Eisenoxydul in alkalischer Flüssigkeit reducirt und darauf der Ueberschuss des Eisenoxyduls in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat zurückgemessen wird, machte Partheil (s. Jahresber. 1887. p. 507) den Einwand, dass es sich für die Verbandstoffe der Kriegs-Sanitätsordnung nicht benutzen lasse, weil das in diesen enthaltene Glycerin ebenfalls Kaliumpermanganat verbrauche und die Endreaction sich in der durch Fuchsin röthlich gefärbten Flüssigkeit nicht deutlich erkennen lasse. Den ersten dieser Einwände erkennt Beckurts als berechtigt an, weil Kaliumpermangamat auch auf stark verdünnte Glycerinlösungen oxydirend einwirkt, falls Mangansulfat vorhanden ist, welches hier als Sauerstoffüberträger wirkt. Den zweiten weist er dagegen zurück, weil, falls wirklich Fuchsin gelöst würde, dieses durch das Eisenoxydul in farbloses Leukanilin übergeführt würde. — Die Sasse'sche Methode (s. Jahresber. 1887 p. 507) lässt sich verwenden, wenn aus der Art der Herstellung der Verbandstoffe bekannt ist, dass dieselben keine den Verlauf der beim Titriren stattfindenden Reaction störenden Stoffe enthalten. Für die nach der Kriegs-Sanitätsordnung hergestellten Verbandstoffe lässt sie sich verwerthen, wenn sich mit kochsalzhaltigem Wasser farblose oder nur sehr schwach gefärbte Auszüge aus den Verbandstoffen herstellen lassen. Eine durch Fuchsingehalt des Verbandmaterials veranlasste Färbung des wässerigen Auszuges macht die Anwendung

Digitized by Google

der von Sasse vorgeschlagenen Personne'schen Methode, welche auch das Vorräthighalten zweier wenig beständigen Lösungen, einer Jodkalium- und einer Quecksilberchloridlösung, erfordert, unmöglich. — Die Kassner'sche alkalimetrische Methode (Jahresber. 1888. p. 191) leidet an dem Uebelstande, dass man nicht weiss, was man bestimmt; eine weitere Fehlerquelle liegt in der Anwesenheit freier Säuren in den Verbandstoffen, wie solche von verschiedenen Seiten beobachtet worden ist. — Die Denner'sche Methode (s. Jahresber. 1888. p. 192) hält Beckurts für gut, aber etwas umständlich. — Für die Brechweinsteinmethode von Kassner (s. Jahresber. 1888. p. 193) ist es zunächst nachtheilig, dass es den Gebrauch von kochsalzhaltigem Wasser zum Ausziehen des Verbandstoffs verbietet; von den verschiedenen Lösungsmitteln ist aber Kochsalz enthaltendes Wasser das allein zu empfehlende, wie Schneider und Lübbert ausgeführt haben. Das Kassner'sche Verfahren hat aber auch noch andere Nachtheile. Das Calomel wird in sehr fein vertheiltem Zustande ausgeschieden, weshalb bei manchen Sorten Filtrirpapier die Flüssigkeit sehr oft durch das Filter gegossen werden muss, um ein klares Filtrat zu erhalten. Sodann zerlegt, wie auch schon Kassner beobachtet hat, ein Ueberschuss von Natriumphosphat Calomel unter Bildung von Quecksilberoxydul, in Folge dessen stets zu wenig Quecksilberchlorid gefunden wird, weil das Quecksilberoxydul entweder seinen Sauerstoff an das Antimonoxyd abgiebt oder durch Aufnahme von Sauerstoff in Quecksilberoxyd übergeht, welches sodann auf Antimonoxyd oxydirend wirkt, wodurch also immer mehr desselben oxydirt wird, als dem vorhandenen Quecksilberchlorid entspricht. Die gerade erforderliche Menge des basisch wirkenden Natriumphosphats lässt sich aber bei dem unbekannten Gehalte des zu untersuchenden Verbandstoffs an Quecksilberchlorid nicht vorher berechnen. —

Beckurts selbst empfiehlt nun als rasch ausführbar und genau nachfolgende Methode, welche darauf beruht, dass Quecksilberchlorid durch Eisenhydroxydul zu Calomel reducirt und das letztere durch Jod und Jodkalium in das leicht lösliche Doppelsalz Quecksilberjodidjodkalium übergeführt wird:



$$Hg_2Cl_2 + 6KJ + 2J = 2(HgJ_2 . 2KJ) + 2KCl.$$

Man wendet einen Ueberschuss von Jodlösung bekannter Stärke an und titrirt das unverbrauchte Jod mit Natriumthiosulfat zurück. Das Verfahren lautet im Wortlaut wie folgt: 20 g der in Streifen zerschnittenen Sublimatgaze oder eine gleiche Menge Sublimatwatte werden in einem 1000 cc-Kolben mit 0,5 g Kochsalz und 250 cc warmem destillirten Wasser unter sorgfältigem Austreiben aller Luftblasen gemischt und nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser bis auf 1000 cc aufgefüllt. Von der kräftig durchschüttelten Flüssigkeit werden 500 cc (unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Baumwolle 1,40, genauer 493 cc) abfiltrirt, in einer Kochflasche mit 0,2 g Ferrosulfat, darauf mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und

Digitized by Google

hierauf mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Nun wird zu der durch das gebildete Calomel trüben Flüssigkeit soviel $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung zugesetzt, dass ein kleiner Ueberschuss Jod vorhanden ist, welchen man nach Zusatz von etwas Stärkelösung sofort mit $^1/_{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur eben eintretenden Entfärbung zurücktitrirt. Durch Multiplication der zugefügten Cubikcentimeter Jodlösung minus der verbrauchten Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung mit 0,00271 erfährt man den Gehalt an Quecksilberchlorid in 10 g des Verbandmaterials. Die mitgetheilten Beleganalysen weisen eine Genauigkeit von etwa 99 % auf. (**36**, 1889. p. 179; **134**, 1889. p. 260; **19**, 1889. p. 416; **133**, 1889. p. 184.)

G. Kassner wendet sich gegen die von Beckurts geübte Kritik seines (K.'s) Verfahrens und führt aus, dass sich allerdings das Natriumphosphat durch das von ihm (K.) übrigens gleichzeitig vorgeschlagene Natriumacetat ersetzen lasse. Im Uebrigen nimmt er für seine Methode hinreichende Genauigkeit in Anspruch und erörtert nochmals die Punkte, welche bei Befolgung derselben zu berücksichtigen sind. Die Beckurts'sche neue Methode schliesse schon vom theoretischen Standpunkte aus Fehlerquellen in sich. (**36**, 1889. p. 273.)

H. Beckurts weist den von Kassner erhobenen Einwurf gegen die von ihm (B.) veröffentlichte Methode entschieden zurück. (**36**, 1889. p. 277; **92**, 1889. p. 353.)

Weinsaure Sublimatlösungen. Laplace hatte den Zusatz von Weinsäure zu Sublimatlösungen empfohlen, weil die Weinsäure Quecksilberalbuminat auflöst (s. Jahresber. 1888. p. 195.). Dott giebt jetzt bekannt, dass verdünnte Weinsäure-Sublimatlösungen sich nach einiger Zeit zersetzen, indem ein weisser Bodensatz (Quecksilberchlorür) sich bildet. — Dasselbe bestätigen Arthur und Lunan; letzterer hat noch beobachtet, dass verdünnte Lösungen rascher dieser Zersetzung unterliegen als stärkere. (**91**, 1889. p. 841 u. 849; **36**, 1889. p. 302; **134**, 1889. p. 291.)

Eosin ist nach L. Reuter ein ungeeignetes Färbungsmittel für Sublimatlösungen, weil sehr bald eine Zersetzung eintritt. Empfehlenswerth zu dem gedachten Zweck sind die Sulfosäuren, vor allem aber ein saurer gelber Farbstoff. (**134**, 1889. p. 459.)

G. Vulpius sprach den Wunsch aus, es sollten die Sublimatpastillen grün gefärbt werden, zur Unterscheidung von anderen, zum inneren Gebrauch dienenden Pastillen. (**14**, 1889. No. 21.)

Quecksilberchlorür. Zur *Vermeidung von Verwechslungen zwischen Calomel und Morphium* wurde vorgeschlagen, den ersteren gefärbt in den Handel zu bringen. (**134**, 1889. p. 717.)

Digitized by Google

c. Organische Verbindungen.

I. Methanderivate

a. Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n+2} und Substitute derselben.

Paraffin. Nach E. Geissler erhalten die technischen Paraffine einen Zusatz von sogenanntem Entscheinungspulver, welches aus Nitronaphtalin besteht, um denselben den blauen Schein zu nehmen. (36, 1889. p. 11.)

Vaselin. A. Kremel stellt folgende Anforderungen an das Vaselin: Gelbe, durchscheinende, fadenziehende Salbe ohne Geruch, bei 33—37 °C. schmelzend. Werden einige Gramme Vaselin mit Wasser in einem Reagenzrohr erhitzt, so darf kein Geruch nach Petroleum wahrnehmbar werden. Mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol erhitzt, darf nach dem Abkühlen angefeuchtetes blaues Lakmuspapier von dem Alkohol nicht geröthet werden. — Werden 2g Vaselin mit einigen Cubikcentimetern Natronlauge zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten die Lauge abgegossen und letztere mit Salzsäure übersättigt, so darf keine Ausscheidung von Harz oder Fettsäuren erfolgen. Beim Verbrennen hinterlasse das Vaselin keine Asche. (**92**, 1889. p. 227.)

Ueber ein *Vaselinum flavum* (Mayer-St. Johann), welches alle chemischen Prüfungen vollkommen aushält, sich aber ausserdem durch eine ungewöhnliche Bindungsfähigkeit für Wasser (57 % des letzteren) auszeichnen soll, berichtete J. Schirmer. (**134**, 1889. p. 122.)

(Diese Sorte Vaselin soll mit Carbolsäure eine nach mehrtägigem Stehen braune Mischung geben. Anmerkg. in Ph. Centralh. 1889. p. 199.)

Ein *Zusatz von Ricinusöl* soll das Vaselin befähigen, eine grössere Menge Wasser zu binden. (**134**, 1889. p. 638).

Litholeïn ist nach Apoth.-Ztg. ein neues Steinkohlenproduct, das durch Destillation bei nicht näher bekannter Temperatur erhalten wird. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit von 0,88 spec Gew. bei 19°, wird durch alkoholische Kalilauge nicht verseift, ist geruchlos, von neutraler Reaction und enthält Spuren von Kalksalzen. Es dient als örtliches antiseptisches und antiparasitäres Heilmittel und wird von italienischen Aerzten gegen Krätze, Herpes, Akne sehr gerühmt. Durch Zusatz von bis zu 50 % Vaselin soll seine Wirkung gemildert werden.

Unter dem Namen *Glycolin* erschien in New-York ein niedrig siedendes Paraffin vom specifischen Gewichte 0,8662. Es soll vollkommen geruchlos sein und wird als Lösungsmittel für viele Stoffe, sowie als Salbenconstituens empfohlen. (**6**, 1889. p. 316.)

Thiol und Ichthyol. Nach einer Studie über die *chemische und*

Digitized by Google

therapeutische Identität des Thiols und Ichthyols von L. Reeps äussern beide Mittel ganz gleiche Wirkung, auch innerlich wurde die gleiche Unschädlichkeit wie beim Ichthyol bestätigt. Reeps meint, ein Product, welches das Ichthyol wirklich ersetzen, ja übertreffen sollte, müsste von einem bestimmten Kohlenwasserstoffe ausgehen und würde sich dann wohl kaum billiger stellen als Ichthyol. Hinter dem noch unbekannten Ideal des Ichthyols, dem Sulfosalz eines einfachen geschwefelten Kohlenwasserstoffes bleibt das Thiol — nach Jacobsen's Patent — viel weiter zurück, als das Ichthyol selbst. —

E. Buzzi bestätigt die günstigen Erfolge bei Anwendung von Thiol und giebt über dasselbe weitere Aufschlüsse. Thiol sowie Ichthyol sind Gemenge geschwefelter, ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich gemacht (sulfonirt) sind; das wesentliche in dem Präparate ist daher der darin enthaltene wasserlöslich gemachte Schwefel. Das jetzt dargestellte Thiol ist frei von sauren Körpern, die als Verunreinigung von der Bereitung her demselben früher beigemengt waren, ebenso enthält es keine Salze mehr, die von der Absättigung und dem Aussalzen herrührten. Vor allem zeigt es nicht mehr den unangenehmen Geruch, den die flüchtigen Beimengungen geschwefelter Rohöle besitzen; der Geruch des gereinigten Thiols ist schwach bituminös, gar nicht widerwärtig, der Geschmack ist bitterlich und adstringirend. Gegenwärtig gelangt das Thiol in zwei Formen in den Handel, als: 1. Thiolum liquidum; eine etwa 40 %ige wässerige Lösung von der Consistenz eines dicken Syrups vom spec. Gewicht 1,080 bis 1,081 bei 15° C. 2. Thiolum siccum; das zur Trockne gebrachte flüssige Thiol in Form braunschwarzer, glänzender Lamellen. Die Beseitigung aller das Thiol verunreinigenden Salze ermöglicht die Eintrocknung und die Beständigkeit in fester Form. Zur bequemeren Verwendung wird das trockne Thiol zu einem staubfeinen, dunkelbraunen Pulver zerrieben. Das trockne Thiol ist in Wasser völlig und unzersetzt löslich, der adstringirende Thiolgeschmack kommt in dieser Form besonders zur Geltung. Es eignet sich namentlich für innere Darreichung und zu Streupulvern, welche mit 10 bis 20 % Thiolgehalt mit Amylum, Talcum, Bismutum subnitricum, Zincum oxydatum u. dergl. hergestellt werden können. (Monatsh. f. prakt. Dermat. 1889. p. 300; **36**, 1889. p. 271; **19**, 1889. p. 511; **134**. 1889. p. 289.)

Beobachtungen über das Ichthyol nach dreijähriger Anwendung theilen von Hoffmann sowie Lange mit. Im Gegensatz zu Reeps hat letzterer gefunden, dass das Thiol ein Surrogat ist, welches dem Ichthyol zwar äusserlich ähnlich ist, aber sich doch von demselben in vielen Punkten unterscheidet. (**19**, 1889. p. 804; **134**, 1889. p. 460.)

Chlormethyl. Bailly empfiehlt das Chlormethyl zur Erzeugung von Anästhesie mittelst sog. Kältetampons. (Deutsche med. Zeitschr. 1888. p. 631.)

Digitized by Google

Chloroform. Zur *Darstellung des Chloroforms* geben Orndorff und Jessel (s. auch Jahresber. 1888. p. 209) folgende Vorschrift: 275 Th. eines 33,3 %igen Chlorkalks und 800 Th. Wasser werden gemischt und dazu 22 Th. Aceton mit 70 Th. Wasser verdünnt allmälig zugegeben. Die Reaction geht allmälig ohne Zuführung äusserer Wärme vor sich; der Rest des gebildeten Chloroforms wird, nachdem alles Aceton zugesetzt ist, durch Erwärmen ausgetrieben. Die praktische Ausbeute beträgt 188 % Chloroform vom angewendeten Aceton. (**99**, 1888. p. 906; **36**, 1889. p. 88.)

Ueber den *Chlorkalk-Chloroformprocess* stellte E. Koefoed Untersuchungen an, welche ihn zu dem Schlusse führten, dass im Chlorkalk das Calciumhypochlorit mit dem Calciumchlorid nicht chemisch verbunden, sondern nur gemengt ist, und dass die Theorie Liebig's, nach welcher für je ein Molekül Chloroform 3 Moleküle Kohlensäure durch Oxydation der Ameisensäure gebildet werden, nicht richtig ist, sondern es würden bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Weingeist auf je 3 Moleküle unterchlorigsauren Kalk 1 Mol. Chloroform, 1 Mol. Calciumcarbonat und $^1/_2$ Mol. Kalkhydrat gebildet und zwar fände die Umsetzung in der Weise statt, dass die CH_3-Gruppe des Aethylalkohols CH_3-CH_2OH zu Chloroform chlorirt würde und die CH_2OH-Gruppe durch Oxydation in Kohlendioxyd und Wasser zerfiele. (**134**, 1889. p. 747.)

Zur Bestätigung der Ansichten, welche C. Schacht gegenüber den Ausführungen von C. Schwarz und H. Will bezüglich der Prüfung und Reinigung des Chloroforms aussprach (siehe Jahresber. 1888. p. 208), hat ersterer eine Reihe weiterer Versuche angestellt. Schacht unterwarf zuerst Rohchloroform der fractionirten Destillation. Dabei ergab sich, dass durch einmalige fractionirte Destillation ein Product erhalten werden kann, welches 4 Wochen indifferent gegen Schwefelsäure ist, und ergab zweitens, dass je weniger indifferent ein Chloroform gegen Schwefelsäure ist, um so widerstandsfähiger ist, d. h. um so langsamer tritt die Zersetzung desselben durch Luft und Licht ein. Die Pharmacopoea Germ. II schreibt vor, dass man bei der Prüfung von Chloroform auf 20 cc Chloroform 15 cc Schwefelsäure nehmen soll. Je mehr Säure man nimmt, um so schneller tritt die Zersetzung des Chloroforms ein. a) 20 cc Chloroform Marke E. H. (indifferent gegen Schwefelsäure) mit 15 cc Schwefelsäure gaben nach $5^1/_2$ Tagen starke Reaction auf Silbernitrat und Jodzinkstärkelösung, während b) dasselbe Chloroform mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (also anstatt 15 cc 20 cc) behandelt, bereits nach 4 Tagen dieselbe Reaction zeigte. c) Chloralchloroform verhielt sich ebenso, je mehr Säure vorhanden war, um so schneller wird der schützende Alkohol entfernt. d) Chloroform von Riedel, welches nicht indifferent gegen Schwefelsäure ist, mit 20 cc Schwefelsäure versetzt, zeigte sich erst nach 13 Tagen zersetzt, dagegen waren e) 20 cc desselben Chloroforms mit 15 cc

Digitized by Google

Schwefelsäure nach 34 Tagen noch nicht zersetzt. f) Gleiche Volumina von Chloroform des Vereins chemischer Fabriken Mannheim, welches nicht indifferent gegen Schwefelsäure war, zeigte mit Schwefelsäure gemischt nach 52 Tagen keine Zersetzung bei starker Färbung, während g) ein Chloroform von Stahmer, Noack & Co.-Hamburg indifferent gegen Schwefelsäure war, aber sich bald in hoher Zersetzung befand. Redner glaubt aus diesen Versuchen schliessen zu können, dass der dem Chloroform beigemischte, die Schwefelsäure färbende Körper zugleich die Zersetzung des Chloroforms verhindert. Da man früher annahm, Amylverbindungen seien die Ursache der Gelbfärbung der Schwefelsäure, stellte er diesbezügliche Versuche an. Reines Chloroform wurde mit den verschiedensten Alkoholen (Aethyl- und Amylalkohol waren aus den Aethyl- resp. Amylschwefelsäuren hergestellt) versetzt und mit Schwefelsäure gemischt. Dabei zeigte sich, dass ein Zusatz von 0,058 % Amylalkohol hinreichte, das Chloroform 6 Wochen lang vor Zersetzung zu schützen. Alkoholfreies Chloroform zersetzte sich bei gleicher Behandlung viel rascher. $^1/_{10}$ % Aethylalkohol schützte das Chloroform nur 7 Tage. 0,025 % Isobutylalkohol verursachte schon nach 3 Stunden eine Färbung, aber schützte das Chloroform lange vor Zersetzung. (**19**, 1889. p. 865; **134**, 1889. p. 584; **36**, 1889. p. 594.)

Marty reinigt das Chloroform durch Waschen mit Wasser, Schütteln mit je 1 % Schwefelsäure, bis diese farblos bleibt, hierauf mit 3 % Natronlauge von 1,33 spec. Gew., Destillation aus dem Wasserbade unter Zusatz von 5 % Mohnöl, Trocknen mit Chlorcalcium, Destillation auf dem Wasserbade, Auffangen der bei 60,6—61 ° übergehenden Antheile und Zusatz von 1 % Alkohol. (Nouv. remèd. 1889. p. 530.)

Zur Frage der *Chloroform-Prüfung* von Fr. Roessler. (**101**, 1889. p. 33.)

Zur *Bestimmung des Weingeistgehaltes im Chloroform* lässt H. Hager das letztere mit Glycerin schütteln, welches mit $^1/_4$ — $^1/_3$ Volum Wasser verdünnt wurde. Die durch den Alkohol verursachte Volumzunahme des Glycerins wird in einer graduirten Röhre abgelesen. — Ferner conservirt ein Zusatz von 2 % Alkohol das Choroform besser als ein solcher von 1 %. (**36**, 1889. p. 47.)

Qualitativ lässt sich nach L. L. de Koninck ein Alkoholgehalt im Chloroform dadurch nachweisen, dass von alkoholhaltigem Chloroform alkalisches (in gesättigtem Barytwasser aufgelöstes) Kaliumpermanganat zu grünem Manganat reducirt wird, während alkoholfreies Chloroform ohne Einwirkung bleibt. (**134**, 1889. p. 22.)

Ueber den *Einfluss brennender Flammen auf die Chloroformwirkung* liegen zahlreiche Mittheilungen vor. Nach V. O. de Meyer, Stobwasser, Eversbusch, v. Iterson, Fischer, Zeller, Hartmann werden die den Operirenden wie den Operirten in gleichem Maasse belästigenden bez. gefährdenden Nebel (Salzsäure, Phosgen. Beckurts) durch die Verbrennung der

Digitized by Google

Chloroformdämpfe erzeugt; eine Beobachtung, auf welche übrigens schon Langenbeck hingewiesen hatte. (Berl. Klin. Woch. 1889. p. 219; **119**, 1889. p. 212; **134**, 1889. p. 214. 221; **36**, 1889. p. 226.)

Die *Zersetzung der Chloroformdämpfe durch brennende Flammen unter Bildung von Salzsäure* zeigte A. Schneider durch einen sehr anschaulichen Versuch. (**36**, 1889. p. 307.)

Methylenchlorid. Ueber das anstatt Chloroform als Anästheticum Verwendung findende Methylenchlorid theilt J. Regnault einige Beobachtungen mit. Verfasser erkennt zwar das Methylenchlorid als Anästheticum an, fand aber im Gegensatze zu den Angaben Spencer Wells, welcher bei mehr als zweitausend Operationen mit Methylenchlorid ganz hervorragende Erfolge erzielt haben will, dass das Methylenchlorid gar nichts vor dem Chloroform voraus habe, er beobachtete im Gegentheil dermaassen unangenehme Nebenwirkungen, dass er von einer allgemeineren Verwendung des Methylenchlorids völlig absah. — Ferner bespricht Verfasser einige verschiedene, im Handel vorkommende Sorten von Methylenchlorid, so unter anderen eine aus England unter dem Namen „Méthylène" zugeschickte Sorte, die laut Analyse aus 4 Vol. Chloroform und 1 Vol. Methylalkohol bestand. (**75**, 1889. T. 19. p. 561; **19**, 1889. p. 765.)

Der Apotheker hat sich jedenfalls auf alle Fälle klarzumachen, was der Arzt im gegebenen Falle anzuwenden wünscht. Es ist Methylenchlorid CH_2Cl_2, Methylenum chloratum oder bichloratum, das bei 40—42° C. siedende Dichlormethan. — Methylenchlorid anglicum seu Richardson, seu Wells, seu Méthylène ist eine Mischung von 4 Vol. Chloroform und 1 Vol. Methylalkohol. (**134**, 1889. p. 382.)

Aethylbromid. Ueber stattgehabte *Verwechslungen von Aethylbromid und Aethylenbromid* und dadurch hervorgerufene Vergiftungserscheinungen bezw. Todesfälle beim irrthümlichen Gebrauch des letztgenannten Präparates zur Narkose wurde mehrfach berichtet und darauf hingewiesen, dass nur das Aethylbromid als Anaestheticum Anwendung findet; es dürfte sich empfehlen, dass dem schon früher gemachten Vorschlage, sich für das Bromäthyl seitens der Aerzte und Apotheker gleichmässig und ausschliesslich der Bezeichnung „Aether bromatus" zu bedienen, Folge gegeben würde; jedenfalls möge man alle zweifelhaften Kürzungen des Namens vermeiden. (**36**, 1889. p. 105; **19**, 1889. p. 228 u. 1000; **134**, 1889. p. 49. 416 u. 653.)

Die Literaturangaben über das *specifische Gewicht eines reinen Bromäthyls* sind ausserordentlich verschieden. Nach E. Schmidt's „Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie" hat dasselbe bei 0° ein spec. Gew. von 1,4733, nach Beilstein's „Handbuch der organischen Chemie" 1,4685 bei 13,5°. B. Fischer (Die neueren Arzneimittel, IV. Aufl., S. 80) führt an, dass das spec. Gew. bei 15° = 1,38 bis 1,39, bei 0° = 1,473 betrage. Auch E. Merck beansprucht für ein reines Aethylbromid das spec Gew. 1,38 bis

Digitized by Google

1,39, wohingegen L. Scholvien (Pharm. Ztg. 1889. p. 652) darauf hinweist, dass ein solches Präparat einen Gehalt von 6,8 bis 7 % Aether habe. Für reines Aethylbromid sei das spec. Gew. 1,476 bis 1,477 bei 13° das zutreffende. E. Merck theilt in einer weiteren Einsendung mit (Pharm. Ztg. 1889. p. 665), dass es unschwer sei, das spec. Gew. des Präparates zu erhöhen oder herabzudrücken, und dass er gemäss der Forderung der Pharmakopöe-Commission des Deutschen Apothekervereins ein Präparat mit dem spec. Gew. 1,450 in den Handel bringe.

H. Thoms hat nun, um in vorstehende, von einander abweichende Angaben Klarheit zu bringen, ein chemisch reines, d. h. äther-, alkohol- und wasserfreies Bromäthyl auf geeignete Weise dargestellt und von diesem Präparat das spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Es wurden folgende Zahlenwerthe gefunden: bei 10° 1,4835; bei 11° 1,482; bei 12° 1,4800; bei 13° 1,4780; bei 14° 1,4755; bei 15° 1,4735 *); bei 16° 1,4700; bei 17° 1,4670; bei 18° 1,4640; bei 19° 1,4620; bei 20° 1,4600. Da das chemisch reine Bromäthyl ein sehr leicht zersetzlicher Körper ist, indem es sich durch Einwirkung von Luft und Licht in Folge von Bromausscheidung bald gelb färbt, so wird durch Hinzufügung einer geringen Menge Alkohol (1 %) oder Aether diese Zersetzung vermieden oder wenigstens aufgehalten. Für die Präparate des Handels empfiehlt sich daher ein derartiger Zusatz. Das spec. Gew. eines Aethylbromids, von welchem 99 g mit 1 g Alkohol von 98½ % versetzt sind, fand Thoms wie folgt: bei 10° 1,4700; bei 11° 1,4680; bei 12° 1,4650; bei 13° 1,4620; bei 14° 1,4590; bei 15° 1,4570; bei 16° 1,4550; bei 17° 1,4535; bei 18° 1,4520; bei 19° 1,4500; bei 20° 1,4480. — Zur Prüfung eines chemisch reinen Aethylbromids wird die Forderung gestellt, dass es mit einem gleichen Volum Schwefelsäure geschüttelt, diese nicht färben darf, und dass das mit Aethylbromid geschüttelte Wasser weder sauer reagiren, noch Silberlösung trüben soll. Hierbei ist zu bemerken, dass selbst chemisch reines Bromäthyl, mit Wasser geschüttelt, dieses zwar nicht sogleich, aber schon nach wenigen Stunden sauer reagiren macht. Die Prüfung kann also nur dann ein richtiges Resultat ergeben, wenn ein Zeitpunkt festgesetzt wird, bis zu welchem die saure Reaction des Wassers nicht eintreten darf. Verfasser hat bemerkt, dass bei einem chemisch reinen Aethylbromid selbst nach zwei Stunden noch das Wasser nicht sauer reagirte. Aller Wahrscheinlichkeit nach hängt die früher oder später hierbei eintretende Zersetzung des Aethylbromids und die damit beginnende Säuerung des Wassers von der jeweiligen Belichtung und dem Sauerstoffgehalt des verwendeten Wassers ab. (**134**, 1889. p. 705; **36**, 1889. p. 743.)

Jodoform. Die *Darstellung von Jodoform* nehmen H. Suilliot und H. Raynaud in der Weise vor, dass sie 50 Th. Jodkalium

*) Das deutsche Arzneibuch (3. Ausgabe) fordert 1,445—1,450 bei 15°. (B.)

Digitized by Google

und 6 Th. Aceton mit 2 Th. Natronhydrat in 1—2 Liter kalten Wassers lösen und in diese Lösung Tropfen für Tropfen eine verdünnte Chlorkalklösung eintragen, bis alles Jod in Jodoform umgewandelt ist. Die Reaction selbst ist nicht neu; sie lehnt sich einerseits an die seit Jahren geübte Darstellung von Chloroform aus Aceton und Chlorkalk an, andererseits ist damit das von Messinger angegebene Verfahren zur Bestimmung des Acetons im Methylalkohol (s. 246) in die Praxis übertragen worden. (Bullet. de la Soc. chim. 1889. p. 3; **134**, 1889. p. 7 u. 239; **36**, 1889. p. 154.)

Casthélaz und Bruère wenden dasselbe Verfahren an. (**134**, 1889. p. 714.)

Auf der Gegenwart eines *unterjodigsauren Alkalis* beruht nach Robinson die Bildung des Jodoforms, die demnach dieselben Ausgangsstoffe verlangt wie die des Chloroforms. Robinson hat gefunden, dass frei werdendes Jod bei Gegenwart von Alkohol und bei Abwesenheit von Alkali oder Erdalkali durch den elektrischen Strom kein Jodoform giebt. Er leitete den elektrischen Strom durch eine alkoholische Zinkjodidlösung, wobei Zink ausgefällt und Jod abgespalten wurde, ohne dass sich Jodoform bildete. (**91**, 1888. III. Nr. 961. S. 422; **36**, 1889. p. 165.)

Ueber die *Geschichte der Jodoformfabrikation* s. **134**. 1889. p. 714.

Daccomo untersuchte eine Reihe von Jodoformsorten des Handels auf *Jodgehalt* und fand 96,31—97,01 % Jod; nach der Theorie soll Jodoform 96,70 % Jod enthalten. (**87**, 1889. No. 3; **19**, 1889. p. 574.)

Zur *Kenntniss des Jodoforms* lieferte B. Fischer einen Beitrag. Wird Jodoform in Aether gelöst, so färbt sich diese Lösung fast immer in kürzerer oder längerer Zeit dunkel. Dieses Dunkelwerden schrieb man seither zum Theil Verunreinigungen des Jodoforms, zum Theil solchen des Aethers zu. Fischer hat nun gefunden, „dass gerade ein absolut reines Jodoform unter gewöhnlichen Umständen in reinem Aether gelöst eine durch Jodausscheidung dunkel gefärbte Lösung giebt.“ Es ist die Luft, welche die Zersetzung der Jodoformlösungen bewirkt, und es sind gewisse Verunreinigungen des Jodoforms, wie die des Lösungsmittels, welche bewirken, dass sich manche Jodoformlösungen nicht so rasch zersetzen als andere. — Die Schlüsse Fischer's sind dementsprechend folgende: Reines, luftfreies Jodoform (da Jodoform viel Luft in sich verdichtet, muss es unter der Luftpumpe von derselben befreit werden) löst sich in reinen, luftfreien Lösungsmitteln bei absolutem Abschluss von Luft mit hellgelber Farbe; die Lösung behält diese Färbung, so lange der Luftabschluss dauert; bei Zutritt von Luft beginnt in wenigen Augenblicken Zersetzung, die Lösung nimmt dunkle Färbung an. Die Zersetzung ist um so energischer, je reichlicher das Jodoform in einem gegebenen Medium sich löst (wie z. B. im Benzol). Ein solches reines Jodoform ist das Jodoform. absolut. Schering.

Digitized by Google

Durch Anwesenheit mancher Verunreinigungen wird die Zersetzung eine gewisse Zeit aufgehalten. Diese Verunreinigungen sind entweder im Jodoform selbst oder in den Lösungsmitteln oder in beiden zugleich enthalten. Solche Verunreinigungen, welche schon in minimalen Mengen die Zersetzung von Jodoformlösungen verhindern oder verzögern, sind: Hydrochinon, Pyrogallussäure, Anilin, Pyridinbasen, Aldehyde. Diese Körper, wahrscheinlich auch noch eine Anzahl mehr, als die hier aufgezählten, wirken wahrscheinlich dadurch, dass sie entweder den vorhandenen freien Sauerstoff oder das frei gewordene Jod binden. Der Einfluss, welchen das Sonnenlicht auf solche Lösungen ausübt, ingleichen wie das Verhalten des Jodoforms gegen Vaselin zu erklären ist, soll noch erforscht werden. (**134**, 1889. p. 31; **36**, 1889. p. 55.)

C. Neuss gelangte zu theilweise abweichenden Ergebnissen: 1. Jodoform absolut. löst sich in verschiedenen käuflichen, also die sogenannten Conservirungsmittel enthaltenden Aethersorten fast momentan, wird aber auch in Aether pur. Schering viel schneller roth als verschiedene andere Jodoformsorten und erzeugt auf gesunder Haut Ekzem. Auch verschiedene andere Handelssorten, und zwar hier umgekehrt die grob krystallisirten und dunkler aussehenden, zeigten die Rothfärbung auffallend schnell. 2. Zusatz von 2 Tropfen Paraldehyd zu 10,0 käuflichen Aethers verzögerten die Rothfärbung bei Jodoform absolut. nicht. 3. Das Licht hat keinen oder in kurzer Zeit nicht bemerkbaren, aber die Luft einen grossen Einfluss auf die Färbung. 4. Es ist möglich, dass allein aktivirter Sauerstoff, wie er so leicht dem voluminösen Jodoform absol. anhaften kann, die Ursache der Reaction ist. 5. Da die Therapeutik sich auf solche Jodoformsorten, die nur Jod langsam entbinden, ihre Erfahrungen bisher aufgebaut, so weist Verf. solche zurück, welche der von ihm vorgeschlagenen Aetherprobe (s. Jahresber. 1888. p. 212) nicht genügen. (**134**, 1889. p. 66.)

C. Neuss bestreitet späterhin nochmals die Behauptung Fischer's, dass es ein Criterium eines reinen Jodoforms sei, dass es in ätherischer Lösung im zerstreuten Tageslicht zersetzt werde, und stellt folgende Sätze auf: 1. Ein reines Jodoform und ein reiner Aether reagiren nicht aufeinander unter Abspaltung von Jod; erst unter Einwirkung von Licht und Luft tritt diese Zersetzung ein. 2. Wird unreines Jodoform in reinem Aether gelöst, so beginnt die Zersetzung z. B. nach 10 Minuten. 3. Wird unreines Jodoform in unreinem Aether gelöst, so beginnt die Zersetzung sofort. Der die Zersetzung bewirkende, bislang noch unbekannte Stoff kommt demnach sowohl im Jodoform wie im Aether vor. 4. Unreiner Aether kann durch Rectificiren gereinigt werden, der das Jodoform zersetzende Stoff bleibt im Rückstand. 5. Jodoform und Aether sind gegenseitig scharfe Reagentien auf den Jodoform zersetzenden, als Verunreinigung aufzufassenden Stoff. (**36**, 1889. p. 578; **134**, 1889. p. 582.)

Ueber die *Zersetzung von Jodoform durch Wasserstoffsuper-*

Digitized by Google

oxyd enthaltenden Aether und Reinigung des letzteren. Bei der Bereitung von Jodoform-Gaze oder -Musselin durch Tränken der Stoffe mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Jodoform wird bisweilen beobachtet, dass nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine Blaufärbung des Stoffes eintritt. H. Brunner hat gefunden, dass diese Blaufärbung in einer Ausscheidung von Jod ihren Grund hat, die durch einen Wasserstoffsuperoxydgehalt des Aethers hervorgerufen wird. Dass die Blaufärbung sich nicht sofort einstellt, sondern erst beim Trocknen des Stoffes, beruhe darauf, dass die auf dem Verbandstoffe befindliche Stärke nur nach erfolgter Lösung mit dem freigewordenen Jod reagiren kann und diese Lösung erst nach dem Verdunsten des Aethers und Alkohols in den Resten von Wasser möglich ist. — Die Reinigung eines wasserstoffsuperoxydhaltigen Aethers lässt sich in wenigen Minuten durch Schütteln mit etwas Mangansuperoxyd oder Kaliumpermanganat bewerkstelligen. Die Reaction ist beendigt, sobald keine Sauerstoffentwickelung mehr stattfindet und der Aether, nach dem Schütteln mit einer Lösung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, sich nicht mehr blau färbt; nach beendeter Reaction giesst man den Aether einfach ab. (**116**, 1889. 25; **134**, 1889. p. 91; **19**, 1889. p. 318; **36**, 1889. p. 155.)

Nach Charles sind *ätherische Jodoformlösungen* um so leichter zersetzbar, je concentrirter sie sind. Luft und Licht beschleunigen die Zersetzung nicht, Alkohol verzögert. Zur Entfärbung zersetzter Lösungen empfiehlt er Schütteln mit Quecksilber. (Nouv. Remèd. 1889. p. 292.)

b. Einsäurige Alkohole, Aether, Ester und Substitute derselben.

Aethylalkohol. Ein neues, von Schmitt angegebenes Verfahren zur *Reinigung und Gewinnung eines hochprocentigen Weingeistes* besteht darin, dass man einen auf 30 Vol.-% gebrachten Rohspiritus unter Vermeidung einer Schichtenbildung mit genügender Potaschemenge versetzt und darauf mit Petroleumäther behandelt, wodurch dem Spiritus der Fusel vollständig entzogen wird. Nachdem der mit Fusel beladene Petroleumäther entfernt ist, wird dem gereinigten Spiritus noch so viel Potasche zugesetzt, dass nunmehr eine Schichtenbildung eintritt; die untere Schicht besteht dann aus concentrirter Potaschelösung und die obere Schicht aus fuselfreiem 94 %igen Spiritus, welcher in geeigneter Weise abgehebert wird. Dieser hochprocentige, nur wenig Potasche enthaltende Weingeist kann von diesem Gehalte befreit werden, indem man ihn mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure (auf 100 Liter etwa 6 g) versetzt. Durch einfache Decantation wird der Alkohol von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat getrennt und stellt jetzt, nach der Angabe des Erfinders, einen

Digitized by Google

Weingeist dar, der sich in nichts von dem Weinsprit seitheriger Darstellung unterscheidet. (**36**, 1889. p. 722.)

Denaturirter Spiritus. Die von C. Reinhardt (s. Jahresb. 1888. p. 215; auch **19**, 1889. p. 34) gegen den denaturirten Spiritus erhobenen Anklagen, dass derselbe die Metalltheile der Spirituslampen angreife, führt J. Schenkel darauf zurück, dass der denaturirte Spiritus von den Händlern durch Zusatz von ätherischen Oelen und einen Ueberschuss von Säure (Schwefelsäure, Essigsäure) „verbessert" werde, um ihm seinen Geruch zu nehmen. Pyridin löst nach Schenkel weder allein, noch in der Verdünnung, in der es im denaturirten Spiritus vorhanden ist, Messing auf. Der angesäuerte Spiritus soll übrigens jetzt aus dem Handel verschwunden sein. (**126**, 1889. p. 66; **36**, 1889. p. 160; **19**, 1889. p. 232.)

Zum *Nachweis von Fuselöl im Alkohol* giebt L. v. Udránsky nachfolgende Prüfung an, welche sich auf die Bildung gefärbter Verbindungen bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Amylalkohol und Furfurol gründet. 5 cc des zu untersuchenden Weingeistes werden mit 2 Tropfen einer 0,5 %igen wässerigen Furfurollösung versetzt. Man lässt dann zu der Flüssigkeit etwa 5 cc reiner concentrirter Schwefelsäure zufliessen und sorgt durch Abkühlen dafür, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 60° steigt. Bei Gegenwart von Fuselöl entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein rother, allmählich in Violett übergehender Farbenring, welcher nach oben und unten durch einen bräunlichen Saum begrenzt ist. Sobald die Färbung genügend stark eingetreten ist, mischt man die Flüssigkeit durch sanftes Schwenken unter guter Kühlung und beobachtet nun durch den Spektralapparat ihr Absorptionsspektrum. Als charakteristisch für den Amylalkohol resp. Fuselgehalt des Weingeistes gelten nur die in Violett übergehende Rothfärbung und bei der spektroskopischen Untersuchung die zur Zeit der Rothfärbung entstehende kräftige, etwas diffus begrenzte Absorption, welche zwischen E und b beginnt und bis F oder noch etwas darüber hinausreicht. Der Streifen wird schmäler und schärfer, sobald die Farbe der Flüssigkeit in's Violette überzugehen beginnt, und er rückt zugleich in vielen Fällen parallel mit der Intensitätszunahme der Violettfärbung gegen den linken Rand des Spektrums zu; doch erfolgt diese Wanderung nicht in jedem Falle und nur sehr allmählich, zuweilen dauert es mehrere Tage, bis die Verschiebung des Streifens bemerklich wird. (S. auch unter Furfurol.) (Zeitschr. f. phys. Ch. 1889. p. 148; **19**, 1889. p. 465; **134**, 1889. p. 370.)

Ueber den *Nachweis von Fuselöl in Trinkbranntweinen* s. die Mittheilungen von E. Sell in Jahresber. 1888. p. 218; auch **19**, 1889. p. 37.)

Ueber die *Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Fuselöles in Trinkbranntweinen* von C. Windisch. Derselbe erklärt die Unzufriedenheit der französischen Chemiker mit der

Digitized by Google

Fuselölbestimmung nach der Methode von Röse aus dem ungenauen Arbeiten, indem der zu prüfende Alkohol nicht durch Destillation mit Kalilauge von den Extractivstoffen befreit, nicht der von Herzfeld verbesserte Apparat angewendet, der Zusatz von Schwefelsäure zur schnelleren Trennung der Schichten unterlassen, das Destillat nicht genau auf das richtige spec. Gewicht gebracht und die Temperatur von 15° C. nicht genau eingehalten wird. Von den Methoden zum Nachweis des Fuselöles haben sich bei der Prüfung nur wenige als einigermaassen genügend erwiesen. Am besten macht man zunächst die Geruchsprobe, entweder nach dem Verdünnen des Branntweines mit Wasser auf etwa 10 bis 15 %, oder durch Ausspülen eines grossen Becherglases mit 5 cc Branntwein und Umschwenken des Glases. Darauf extrahirt man den Branntwein genau nach der von Marquardt (s. Jahresber. 1881/2. p. 433) angegebenen Weise mit Chloroform, prüft den Verdunstungsrückstand des Chloroforms abermals auf seinen Geruch und oxydirt ihn nach Marquardt mit Permanganat und Schwefelsäure. Sind keine oder nicht allzu grosse Mengen ätherischer Oele vorhanden, so ist der charakteristische Geruch der Baldriansäure ein untrügliches Zeichen der Anwesenheit von Amylalkohol. Mit einem anderen Chloroform-Extractionsrückstand empfiehlt sich dann noch die Methylviolettprobe von Uffelmann (s. Jahresber. 1883/4. p. 1031) anzustellen, namentlich wenn durch die Anwesenheit ätherischer Oele die Geruchsprobe ohne Resultat bleibt. Da man meist in den Branntweinen eine quantitative Fuselölbestimmung nach Röse macht, so kann man gleich die Chloroformschicht aus der Schüttelbürette, welche alles Fuselöl enthält, zu diesen Proben benutzen; den im Chloroform enthaltenen Aethylalkohol entfernt man hierbei durch Ausschütteln mit Wasser — Von den quantitativen Methoden ist nach des Verfassers Versuchen die Marquardt'sche mit namhaften Fehlern behaftet und sind die drei wichtigsten die Röse'sche, die capillarimetrische und stalagmometrische. Alle anderen können gar nicht in Betracht kommen. Die Röse'sche Methode hat Verfasser dadurch empfindlicher gemacht, dass er den Radius der graduirten Röhre des Herzfeld'schen Apparates verkleinerte und so noch ein absolut sicheres Ablesen von 0,01 cc möglich machte. Zum Schluss spricht Verfasser über die Beziehungen zwischen Steighöhenerniedrigung und Tropfenzahlerhöhung beim Capillarimeter bezw. Stalagmometer bei den in Trinkbranntweinen vorkommenden Verunreinigungen und ätherischen Oelen. (Arb. aus dem Kais. Ges. V. p. 373; **36**, 1889. p. 421; **19**, 1889. p. 322.)

Reagens Guyon zum Nachweis von Aldehyd in Branntwein. Nöthig ist 1. eine Lösung von 1 Theil Fuchsin in 1000 Theilen Wasser, 2. eine Lösung von Natriumbisulfid à 30° B. 20 cc, gemischt mit 10 cc concentrirter reiner Salzsäure. Mischt man 1 und 2, so resultirt eine farblose Flüssigkeit. Zur Ausführung der Prüfung auf Aldehyd werden 2 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 1 cc des Reagens gemischt; ist auch nur $^{1}/_{1000000}$

Digitized by Google

Theil Aldehyd vorhanden, so tritt eine mehr oder minder intensive purpurrothe Farbenreaction ein. Bisognerebbe macht jedoch darauf aufmerksam, dass die Reaction z. B. bei Gegenwart von Gerbsäure nicht eintritt. (**11**, 1888. No 6; **19**, 1889. p. 419.)

Zum *Nachweis von Aldehyden* benutzt L. Crismer das Nessler'sche Reagenz. Verf. entdeckte damit Aldehyde in Alkohol, Aether, Chloroform, Glycerin, Amylalkohol und in ätherischen Oelen. Der durch Aldehyde entstehende rothe Niederschlag verschwindet durch Cyankalium nicht, wohl aber der durch Ammoniak im gleichen Reagenz erzeugte. (d. **32**, 1889. p. 480.)

Zur Prüfung des Alkohols auf seine Reinheit empfiehlt Barbet die Anwendung von Kaliumpermanganat (Probe von sehr zweifelhaftem Werth!). (**134**, 1889. p. 481.)

Zur *titrimetrischen Bestimmung von Aceton im Methylalkohol* hat J. Messinger folgendes Verfahren ausgearbeitet: Man bringt 20 cc oder bei Methylalkoholen mit höherem Acetongehalt 30 cc Kalilauge (56,0 g Kaliumhydroxyd im Liter) — genau gemessen — und 1 bis 2 cc des zu untersuchenden Methylalkohols in eine 250 cc fassende Glasstöpselflasche und schüttelt um. Hierauf lässt man aus einer Bürette eine bestimmte Menge (20 bis 30 cc) $^1/_5$ Jodlösung hinzufliessen und schüttelt $^1/_2$ bis $^1/_2$ Minute, bis die Lösung klar erscheint; dann säuert man mit Salzsäure (1,025) an — soviel Cubikcentimeter als vorher Kalilauge —, lässt $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung im Ueberschuss zufliessen und titrirt mit Jod zurück. Zur Berechnung ist zu bemerken, dass 1 Mol. Aceton (58) zur Jodoformbildung 3 Mol. Jod (762) braucht (**24**, 1888. p. 3366; **134**, 1889. p. 88; **36**, 1889. p. 164.)

Amylalkohol. Der käufliche Amylalkohol enthält gewisse Verunreinigungen, namentlich Furfurol, durch welche Verharzung bei Behandlung mit stärkeren Säuren erfolgt. Zur Reinigung soll man nach L. v. Udránzky den Amylalkohol mit dem gleichen Vol. conc. Schwefelsäure 8 Stunden lang im Dampfbade erhitzen, dann abheben, mit Calciumcarbonat neutralisiren und über reinem Wasser im Dampfstrom destilliren. Nach 4 bis 5maliger Wiederholung des Verfahrens ist der Amylalkohol genügend rein und zeigt aldann folgende Eigenschaften: Er trennt sich nach dem Schütteln mit Wasser von diesem leicht und ohne Emulsionsbildung, bleibt beim Schütteln mit Natronlauge, conc. Salzsäure oder Schwefelsäure ungefärbt, während er beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure schwach gelbliche Färbung annimmt. Gewöhnlicher Amylalkohol färbt sich dabei braun bis schwarzbraun. — Ganz rein lässt sich der Amylalkohol nur durch Zersetzen von reinem amylschwefelsauren Kalium gewinnen. (**129**, 1889. p. 148; **36**, 1889. p. 55; **19**, 1889. p. 465; **134**, 1889. p. 73.)

Ueber das *Vorkommen von Pyridin in manchen Amylalkoholen* berichtet A. von Asbóth. Derselbe hat mittelst der Pikrinsäure-Verbindung in denjenigen Amylalkoholen Pyridin nachgewiesen, die aus Spiritus stammen, der durch Destillation über directem Feuer hergestellt wird; er vermuthet, dass dabei unlösliche Theile

Digitized by Google

der Maische sich an der Kesselwand festsetzen und verkohlen, wobei das Pyridin entsteht. Diejenigen Sorten Amylalkohol, die aus Spiritus stammen, der mit Dampf destillirt wurde, enthielten kein Pyridin. (38, 1889 p. 871.)

Aethyläther. Ueber *Vinylalkohol, einen ständigen Begleiter des Aethyläthers* berichten Th. Poleck und K. Thümmel. Die Verfasser geben folgende Zusammenstellung der Ergebnisse ihrer Untersuchungen: 1. Vinylalkohol ist ein ständiger Begleiter des käuflichen Aethyläthers. — 2. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Aethers, er ist Product der Oxydation des reinen Aethers durch atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, er entsteht aber auch durch Einwirkung der letzteren Verbindung, durch ozonisirten Sauerstoff, durch Chromsäure. — 3. Der Vorgang der Oxydation des reinen Aethyläthers unter Bildung von Vinylalkohol und Wasserstoffsuperoxyd ist völlig analog der zuerst von Schönbein beobachteten Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Luft und Wasser. — 4. Der Vinylalkohol wird aus dem Aether abgeschieden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung, durch Phenylhydrazin, durch Behandeln mit Brom und er wird zersetzt durch Kaliumhydroxyd. — 5. Durch wiederholte Behandlung des Aethers und darauf folgende fractionirte Destillation der wässerigen Lösung gelingt es, kleine Mengen nicht völlig reinen Vinylalkohols abzuscheiden. — 6. Phenylhydrazin entzieht dem Aether den Vinylalkohol, indem sich ein symmetrisches secundäres Hydrazid bildet, $C_6H_5HN—NHC_2H_3$, welches mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen primären Hydrazid, $C_6H_5HN—NCHCH_3$, identisch oder vielleicht nur tautomer ist. — 7. Alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung entzieht dem Aether vollständig den Vinylalkohol, indem es diesen in Vinylquecksilberoxychlorid überführt. — 8. Aus dieser Verbindung lässt sich die Vinylgruppe durch Säuren nicht unverändert abscheiden, es treten Polymerisationen mit stetig steigendem Siedepunkt ein. — 9. Diese in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlösliche weisse Vinylquecksilberverbindung wird durch Kochen mit Kaliumhydroxyd zerlegt in dunkelgrünes, fast schwarzes, unlösliches Acetylenquecksilber, $HC\equiv CHgHg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$, welches auf ca. 160° erhitzt auf das heftigste explodirt, und in einen weissen, in Kalilauge löslichen und daraus mit Säuren fällbaren Körper von der Zusammensetzung $HC\equiv CHgOHgCl_2$, das Acetylenquecksilberoxychlorid. Die erstere schwarze Verbindung giebt ein krystallisirtes Acetat, aus welchem sie durch Kalilauge mit allen ihren und namentlich ihren explosiven Eigenschaften wieder unverändert abgeschieden wird. — 10. Vinylquecksilberoxychlorid giebt beim Behandeln mit Brom Bromal und Bromoform, mit Jod Jodoform, sie scheidet aus Jodkalium Kaliumhydroxyd ab, giebt mit Schwefelwasserstoff wahrscheinlich zuerst Vinylsulfhydrat, welches sich aber in Monothioaldehyd und γ-Trithioaldehyd umsetzt, durch Behandeln mit

Digitized by Google

Schwefelammon entsteht Acetamid. — 11. Bei ihrer Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht neben Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure als Hauptproduct Essigsäure. — 12. Die weisse Vinylquecksilberverbindung ist analog der Quecksilberverbindung, welche Kutscherow durch Behandeln von Allylen mit alkalischer Quecksilberchloridlösung erhielt und welcher er die Formel $3HgCl_2.3HgO.2C_3H_4$ giebt. — 13. Die Gelbfärbung bezw. Bräunung des käuflichen Aethers durch Kaliumhydroxyd gehört dem Vinylalkohol an, während die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium nicht durch den Vinylalkohol, sondern lediglich durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd bedingt wird; die saure Reaction des Aethers rührt von der aus dem Vinylalkohol entstandenen Essigsäure her. — Von einem zu medicinisch-pharmaceutischen Zwecken zu verwendenden Aether kann man verlangen, dass er neutral reagirt, Jod aus Jodkalium nicht abscheidet und beim Schütteln mit Kaliumhydroxyd nicht gebräunt wird. Um Vinylalkohol aus dem Aether abzuscheiden, behandelt man letzteren entweder mit Phenylhydracin oder mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung. (**19**, 1889. p. 961.)

Der als *rein bezeichnete Aether des Handels* enthält nicht selten organische Schwefelverbindungen und freien Schwefel in Lösung. Letzterer wird nach L. de Koninck schnell und sicher angezeigt, wenn man die fragliche Probe in einem Reagircylinder mit einem Tropfen reinen blanken Quecksilbers schüttelt. Ist die Menge des Schwefels sehr gering, so nimmt das Quecksilber nur eine graue matte Oberfläche an; ist verhältnissmässig viel Schwefel vorhanden, so wird die ganze Flüssigkeit grau oder schwarz. (**126**, 1889. 4; **19**, 1889. p. 124 u. 184; **134**, 1889. p. 22; **36**, 1889. p. 75.)

Wie Ten Bosch mittheilt, tritt nach Kappers dieselbe Färbung auf, wenn der Aether Wasserstoffsuperoxyd enthält. Es genügt daher das Schütteln mit Quecksilber allein nicht. Schwärzt sich dieses, so prüfe man mit einer wässerigen Chromsäurelösung oder einer Jodkaliumlösung auf H_2O_2. Erstere wird in diesem Falle blau, letztere gelb. Um Schwefel nachzuweisen, ist das schwarze Pulver mit Soda und Salpeter zu schmelzen und im Auszug nach Zusatz von Salzsäure mittelst Chlorbaryum auf Schwefelsäure zu prüfen. (**88a**, 1889. p. 113; **134**, 1889. p. 222; **36**, 1889. No. 21.)

Aufbewahrung von Aether. Aus einer Blechflasche sollen sich innerhalb 14 Tagen 1,5 kg Aether verflüchtigt haben. (**134**, 1889. 92.)

Berthelot hat beobachtet, dass sich bei längerer Aufbewahrung von Aethyläther unter dem Einfluss von Luft und Licht (in nur theilweise gefüllter Flasche) ausser Aethylperoxyd auch Salpetersäure bildet. Wird ein solcher Aether mit absolut nitratfreiem Kalkwasser ausgeschüttelt, das Kalkwasser vorsichtig zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen

Digitized by Google

Wasser aufgenommen und abermals das Wasser verdunstet, so erhält man auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und Ferrosulfat die charakteristische Salpetersäurereaction. Durch Diphenylamin trat eine Blaufärbung ein, doch kann dies nicht als Beweis für die Anwesenheit von Salpetersäure gelten, da auch andere Oxydationsmittel mit Diphenylamin eine Blaufärbung geben. (**75**, 1889. T. 19. p. 417; **19**, 1889. p. 664.)

Ueber Aether s. auch unter Jodoform p. 241—243.

Isobutylnitrit stellten Dunstan und E.J. Woolley aus reinem bei 108,4° C. siedenden Isobutylalkohol her, indem sie denselben zunächst mit concentrirter H_2SO_4 successive mischten und die erhaltene Mischung in eine Lösung von $NaNO_2$ eingossen. Das Isobutylnitrit schied sich als ätherische Flüssigkeit ab und wurde mit K_2CO_3-Lösung gewaschen, mit geschmolzenem K_2CO_3 getrocknet. Es hatte ein spec. Gewicht von 0,876 bei + 15° C. und siedet bei 67° C. (Barometer 760 mm); es stellt eine blassgelbe Flüssigkeit vor von angenehmem Geruch. Das Isobutylnitrit zersetzt sich leicht, wenn Feuchtigkeit zugegen ist; am besten wird es unter Zufügung eines Stückchens Natriumbicarbonat aufbewahrt. Das Isobutylnitrit bewirkt ein schnelles Sinken des Blutdruckes, Beschleunigung des Pulses und starke Lähmung der Athmung. (Aus **91**, 1888. No. 965 u. 1889. p. 487 d. **19**, 1889. p. 239.)

Amylenhydrat. Zur *Wirkung* des *Amylenhydrats* von G. Vulpius (**36**, 1889. p. 68), von Laves sowie G. Buschau. (**19**, 1889. p. 858.)

Nach v. Mering kam ein Präparat im Handel vor, welches sich nicht in 8 Theilen Wasser löst, sondern trübe bleibt und mit Fuselöl und Diamylen stark verunreinigt ist. Solches Präparat errege sehr unangenehme Nebenerscheinungen, wie Congestionen, Kopfschmerz, Uebelkeit und Brechneigung. (**19**, 1889. p. 859.)

Ueber die *metameren Amylnitrite* berichteten Dunstan und W. L. Williams. Als reines Amylnitrit war bisher eine Flüssigkeit bekannt, bestehend aus einer Mischung metamerer Nitrite, entsprechend dem α-Amylalkohol $CH(CH_3)_2CH_2CH_2NO_2$ und β-Amylalkohol $CH(C_2H_5)CH_3CH_2NO_2$. Der Gehalt an Nitriten aus diesen Alkoholen ist abhängig von der Reinheit des zur Darstellung verwendeten Amylalkohols. Der bei 127 bis 132° C. siedende Antheil ist im Handel unter dem Namen „Amylalkohol“ gebräuchlich, enthält aber gewöhnlich mehr oder weniger Isobutylalkohol, welcher bei 108,4° siedet. Da die Trennung der Alkohole durch einfache Fractionirung nicht ausgeführt werden konnte, so wurde dieselbe mit Hülfe der Barytsalze bewirkt. Nach der Reinigung zeigte das Product einen Siedepunkt von 129° C. und besass ein spec. Gewicht von 0,813 bei + 15° C.; im Laurent'schen Polarisator lenkte es die Ebene des polarisirten Lichtes um 1,35° nach links ab. Die Alkohole wurden nun, wie oben, in die Nitrite übergeführt. Das trockene und reine Product siedet constant bei 96,5° und war rechtsdrehend. Der linksdrehende β-Amylalkohol

Digitized by Google

war die Ursache zur Bildung eines rechtsdrehenden Nitrites. Die physiologische Wirkung der Mischung von α- und β-Amylnitrit wurde von Cash im allgemeinen als der des Isobutylnitrites gleichstehend gefunden. — Zur Trennung der metameren Nitrite mussten die Alkohole regenerirt werden, was mittels der Barytsalze geschah. Der gewonnene α-Amylalkohol hatte ein spec. Gewicht von 0,814 bei +15° C. und war inactiv; das Nitrit desselben siedet bei +97° C. und besass ein spec. Gewicht von 0,880; die Farbe war blassgelb; die Wirkung: die specifische Nitritwirkung. (Aus **91**, 1889. p. 487; durch **19**, 1889. p. 239.)

Amylnitrit. Ueber die *chemischen Bestandtheile von Amylnitritsorten des Handels* von Dunstan und Woolley. Eine Probe enthielt 10 % Isobutylnitrit und 50 % des Gemenges der beiden Amylnitrite. Eine andere Probe enthielt Aethylnitrit, primäres Propylnitrit, Isobutylnitrit und beide Amylnitrite, ferner unveränderten Amylalkohol und Homologe desselben, Valeriansäure und Amylvalerat. (**91**, 1889. p. 489; **19**, 1889. p. 239; **36**, 1889. p. 528.)

Tertiäres Amylnitrit zieht Pauly dem Amylnitrit vor, weil es nicht wie dieses der Zersetzung bez. Oxydation unterworfen, sondern eine sehr beständige Verbindung ist. Man verordnet das süsslich schmeckende und in Glycerin lösliche Präparat nach Bertoni zu 5—20 Tropfen auf Zucker oder in Oblaten, auch in Gelatinekapseln. (**134**, 1889. p. 330.)

c. Mercaptane, Sulfone.

Sulfonal. Zur *Aufnahme in die Pharmakopöe* schlug die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins folgende Fassung für Sulfonal vor: Farblose, säulenförmige, luftbeständige Krystalle ohne Geruch, bei 125,5° schmelzend und angezündet mit leuchtender Flamme und unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Schwefel ohne Rückstand flüchtig. Das Sulfonal löst sich in 500 Theilen kalten, in 15 Theilen siedenden Wassers, in 65 Theilen kalten, in 2 Theilen siedenden Weingeistes, sowie in 135 Theilen Aether, neutrale Flüssigkeiten liefernd. Mit Holzkohlenpulver erhitzt, entwickelt es sauer reagirende Dämpfe und einen durchdringenden, widrigen Geruch. — Die heiss bereitete wässerige Lösung (1=50) sei geruchlos; nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt, werde sie weder durch Baryumnitrat noch durch Silbernitrat verändert und durch Schwefelammonium in keiner Weise getrübt; 1 Tropfen der volumetrischen Kaliumpermanganatlösung werde durch 10 cc der erkalteten Lösung nicht sofort entfärbt. (19, 1889. p. 223.)

Zur *Kenntniss des Sulfonals* von H. Unger. Sulfonal und Milchsäure der Ph. G. II zu gleichen Theilen gemischt schmelzen sehr leicht unter Entwicklung eines leichten Buttersäuregeruches. Auf Zusatz von Wasser entsteht weisse Ausscheidung, die sich

Digitized by Google

aber schon bei schwachem Anwärmen wieder löst*). — Sulfonal und Carbolsäure zu gleichen Theilen lösen sich klar unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und — nach längerer Einwirkung — Abspaltung eines sauren Körpers. — Sulfonal und Weinsäure schmelzen zu einer dicken, sich leicht bräunenden Flüssigkeit, nachdem erst schöne weisse Krystalle sublimirten. Bei weiterem Erhitzen destillirt eine Säure (Brenztraubensäure?), die ein schwer lösliches Bleisalz giebt. Wenn sich auch ein grosser Theil Sulfonal unverändert wiedergewinnen lässt, so scheinen doch Sulfonal und Weinsäure mit einander in Reaction zu treten. (**36**, 1889. p. 41; Ph. Ztg. 1889. p. 92.)

Wefers-Bettink giebt folgende *Identitätsreaction* für Sulfonal an: Vermischt man ein Körnchen Sulfonal mit 0,5 g Eisenpulver und erwärmt diese Mischung stark in einem Reagircylinder, dann tritt ein knoblauchartiger Geruch auf, während zu gleicher Zeit Ferrosulfid entsteht, da beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure starker Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar wird. Es ist hierbei natürlich zu berücksichtigen, dass kein schwefelhaltiges Eisenpulver zum Versuch verwendet werde. (d. **14**, 1889. p. 1043.)

Wie schon Kast (s. Jahresber. 1888. p. 227) fordert auch P. Boa, dass das Sulfonal nur in *feinst gepulvertem Zustande* einzunehmen ist. (**91**, 1889. p. 594; **134**, 1889. p. 115.)

Bayer & Co. haben sich neuerdings ein Verfahren zur *Darstellung von Sulfonal* patentiren lassen, welches auf folgendem beruht: Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromaethyl auf Natriumthiosulfat bildet sich aethylthioschwefelsaures Natrium, das durch Einwirkung von Salzsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers in saures schwefelsaures Natrium und Aethylmercaptan gespalten wird. Das entstehende Mercaptan wird in statu nascendi durch Vermittelung von Salzsäure mit anwesendem Aceton zu Mercaptol condensirt, welches weniger leicht flüchtig ist und weniger unangenehm riecht als das Mercaptan. Das Mercaptol wird mittelst Kaliumpermanganat zu Sulfonal oxydirt. (**36**, 1889. p. 331; **19**, 1889. p. 607; **134**, 1889. p. 98.)

Die *Darstellung eines neuen „Sulfonals", des Diaethylsulfonmethylaethylmethans,* geschieht entweder durch Condensation des Methylaethylketons mit Aethylsulfhydrat und darauf folgender Oxydation des neuen Mercaptols, oder durch Aethylirung oder Methylirung von Diaethylsulfonmethylmethan bezw. Diaethylsulfonaethylmethan, welche durch Condensation von Aethylsulfhydrat mit Propion- bezw. Acetaldehyd und Oxydation der so erhaltenen Mercaptole gewonnen werden. Die neue Verbindung soll ein

---

*) Ueber die *Löslichkeit des Phenacetins in Milchsäure* berichteten Misrachi und Rifat. Darnach lösen sich 0,2 g Phenacetin in 1 g Milchsäure bei 35° auf, diese Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser keine Abscheidung, wenn die Temperatur ein wenig über 33° beträgt. Die Verf. erklären hierdurch die schnelle Resorption des Phenacetins im Magen. (**134**, 1889. p. 753.)

Digitized by Google

kräftigeres Schlafmittel als das bisher als Sulfonal bekannte und von Baumann dargestellte Diaethylsulfondimethylmethan sein, was durch die Aethylgruppe, welche das neue Product von dem Sulfonal unterscheidet, bedingt sein soll. (D. R.-P. 49073 vom 9. November 1888. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.) (**134**, 1889. p. 666.)

Ueber die *Beziehungen zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung bei einigen Sulfonen* von E. Baumann und A. Kast. Man unterscheidet drei bestimmt charakterisirte Reihen von Disulfonen: Methylen-, Methenyl- und Ketondisulfone. Die Verf. fanden, dass die Methylendisulfone und das Aethylendiaethylsulfon den Organismus unzersetzt passiren, also unwirksam sind; ferner, dass unter den Disulfonen, welche durch den Stoffwechsel zerlegt werden, nur diejenigen wirksam sind, welche Aethylgruppen enthalten, und dass die Indensität der Wirkung durch die Zahl der in ihnen enthaltenen Aethylgruppen bedingt ist, schliesslich, dass die tertiär oder quaternär an Kohlenstoff gebundenen Aethylsulfongruppen ($SO_2C_2H_5$) je einer in gleicher Kohlenstoffbindung befindlichen Aethylgruppe äquivalent sind. Es besitzt demnach die Aethylgruppe in einer gewissen Bindung eine bestimmte pharmakologische Bedeutung, welche unter gleichen Bedingungen die Methylgruppe nicht zeigt. (**129**, 1889. 15, 82; **19**, 1889. p. 1098; **134**, 1889. p. 784.)

d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde, Ketone etc.

Spiritus formicarum. Ein Theil der Säure wird nach Beobachtung von H. Beckurts alsbald aetherificirt, ein anderer, aber kleinerer Theil geht durch Oxydation bzw. Bildung von Kohlensäure und Wasser verloren. (**134**, 1889. 581.)

Essigsäure. Zur *Herstellung concentrirter Essigsäure* empfiehlt Maquenne die gewöhnliche Handelssäure von 50 bis 55 % Gehalt mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure auf dem Wasserbad bei 60° zu destilliren. Das Destillat, eine 84 bis 85 %ige Säure, wird mit ihrem halben Gewicht Schwefelsäure nochmals der Destillation bei 65° unterworfen und nun eine für die meisten Fälle genügend starke Essigsäure (98 %) erhalten. Die Ausbeute beträgt 90 %. (Bullet. soc. chim. 1888. p. 662.)

3- bis 4 %ige Essigsäure wird von Engelmann als *Desinfectionsmittel bei gynäkologischen Operationen* angewendet und empfohlen. Die Essigsäure bietet gewisse Vortheile: sie ist ebenso antiseptisch wie die Carbolsäure; sie ist nicht toxisch; sie wirkt blutstillend und dringt leichter in die Gewebe ein als die anderen Antiseptica. Sublimat ist unvortheilhafter infolge der unlöslichen Verbindungen, die er mit den Eiweisskörpern bildet. Ferner greift eine 3 %ige Essigsäure die chirurgischen Instrumente nicht an. 5 %ige Essigsäure wird bei Blutvergiftung angewendet. (**75**, 1889. T. 19. p.65; **19**, 1889. p. 428; **134**, 1889. p. 67; **36**, 1889. p. 124.)

Digitized by Google

Essig. Zur *quantitativen Bestimmung von freien Mineralsäuren im Essig,* welche qualitativ mit Hülfe von Methylviolett nachgewiesen sind, verfährt A. Hilger in der Weise, dass er 20 cc des fraglichen Essigs mittelst Tüpfelung mit Normalkali neutralisirt, die neutrale Flüssigkeit bis auf den zehnten Theil eindampft, einige Tropfen Methylviolettlösung zusetzt, auf 3 bis 4 cc mit Wasser verdünnt und heiss mit Normalschwefelsäure bis zum Farbenübergange von blau in grün versetzt. Die verbrauchte Normalschwefelsäure wird vom verbrauchten Normalkali abgezogen und der bleibende Rest an Normalkali auf die vorhandene Mineralsäure berechnet. Es kann auch in der Siedehitze am besten in einer Porzellanschale gearbeitet werden. (**18**, 1888. 448; **19**, 1889. p. 323; **134**, 1889. p. 245; **36**, 1889. p. 123.)

Will titrirt mit Barytwasser unter Zusatz von Aethylorange, Methylorange oder Tropaeolin 00. Zur Bestimmung freier Oxalsäure ist es nöthig, dem Essig eine genügende Menge Chlorcalcium zuzusetzen; hierdurch wird eine entsprechende Menge Salzsäure frei gemacht, die nun titrimetrisch bestimmt wird. (**14**, 1888. p. 979.)

Zum *Nachweis freier Weinsäure im Essig* kann man nach A. Jolles das Verhalten des Eisenchlorids benutzen, welches mit Weinsäure eine tiefgelbe Farbenreaction auch noch in grosser Verdünnung giebt. Man verdünnt 1 cc Essig mit Wasser auf 1 Liter und versetzt 100 cc dieser Flüssigkeit mit 2 cc einer 1 %igen Eisenchloridlösung. Selbst in 10 %igem Essig soll man mit dieser Probe noch $^1/_{10}$ % Weinsäure entdecken. Dieselbe Methode ist zu einer quantitativen colorimetrischen dadurch umzugestalten, dass man Essiglösungen von bestimmter Concentration vergleicht. (**130**, 1889. No. 9; **36**, 1889. p. 711.)

Ueber das *Vorkommen von Nitraten im Schnellessig* berichtet E. Holdermann. Die Halbfabrikate ebenso das Wasser waren nitrit- und nitratfrei; die Erscheinung trat nur bei einigen Essigbildnern auf, in welchen der Alkohol fast völlig oxydirt war. Verf. glaubt, dass bei dem Mangel an Alkohol vielleicht die Eiweisskörper des Holzes oxydirt werden. (**36**, 1889. p. 713.)

Ueber die *Zusammensetzung der durch Gährung erzeugten Weinessige* von Hugo Eckenroth. Als sicheres Charakteristicum eines Weinessigs gilt das Vorhandensein von Weinstein; auf den Nachweis desselben, sowie auf das Vorhandensein von gewissen Mineralstoffen, von Phosphorsäure und Kali, in solchen Mengen, wie sie im Weine vorzukommen pflegen, ist demnach der Schwerpunkt bei der Prüfung eines Weinessigs zu legen. Eckenroth hatte Gelegenheit, eine ganze Reihe von Essigproben von unzweifelhafter Echtheit zu untersuchen; derselbe bestimmte das spec. Gewicht, den Alkohol, das Extract, das Glycerin, die Essigsäure, den Weinstein und die Mineralstoffe. Das spec. Gewicht schwankt zwischen 1,0116 und 1,0147; Alkohol enthalten die meisten Weinessige keinen mehr, höchstens noch Spuren davon; der Gehalt an Extract bewegt sich in den Zahlen von 0,35 % bis 1,51 %,

Digitized by Google

dasselbe hat einen angenehmen, aromatischen, an Weinextract erinnernden Geruch und einen säuerlich-süssen Geschmack. Glycerin ist nur in Spuren vorhanden, ein constantes Verhältnis von Glycerin zur Essigsäure, worauf manche Autoren als Unterscheidungsmerkmal vom Spritessig Gewicht legen, konnte in keinem Falle beobachtet werden. Der Gehalt an Essigsäurehydrat beträgt in guten Weinessigen im Mittel 6 %. Jeder echte Weinessig enthält Weinstein, zum Nachweis desselben ist mindestens ½ bis 1 Liter Essig einzudampfen. Die Gesammtasche eines Weinessigs beträgt selten mehr als 0,25 %, sie enthält stets Phosphorsäure, daneben Chlor, Schwefelsäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia etc. „Ergiebt die Untersuchung eines Essigs", so schliesst der Verfasser seinen Artikel, „Zahlen, welche mit den obigen übereinstimmen, ist ausserdem noch Weinstein und Phosphorsäure zugegen und sind Geruch und Geschmack weinähnlich, so liegt kein Grund vor, denselben nicht als Weinessig anzusehen; absolute Merkmale seiner Echtheit giebt es nicht, so wenig man solche beim Weine findet." (**134**, 1889. p. 14; **19**, 1889. p. 127; **36**, 1889. p. 72.)

Die *sog. „Frankfurter Essigessenz"*, welche von Gebrüder Wolfgang-Berlin in den Handel gebracht wird, ist nach B. Proskauer eine mit einem Esther aromatisirte, 79,4 %ige Essigsäure, die frei von Mineralsäuren, conservirenden Stoffen und frei von Blei und Kupfer ist. Essigälchen starben innerhalb 24 Stunden darin ab. Vom hygienischen Standpunkt ist somit gegen diese Essigsäure in Verdünnung zum Gebrauch von Speisezubereitungen nichts einzuwenden, dagegen trifft die Angabe der Fabrikanten nicht zu, dass durch das Verdünnen von 1 Liter der Essigessenz mit 19 resp. 40 Liter Wasser ein Einmache- resp. Speiseessig erhalten wird. Durch eine solche Verdünnung wird nur ein 7 resp. 2 %iger Essig erhalten, während diese Essige des Handels zwischen 3—8 % schwanken. (**36**, 1889. p. 675; **134**, 1889. p. 706.)

Bleiacetat; Prüfung nach A. Kremel: Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen röthlichen Niederschlag; beim Stehen scheidet sich die Mischung in eine rothe Lösung und einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist. Mit 10 Th. Wasser gebe das Bleiacetat nahezu klare Lösung, welche nach Ausfällen des Bleies durch Schwefelsäure und Abfiltriren durch Ferrocyankalium nicht augenblicklich verändert wird (Cu=rothe, Fe=blaue Färbung). (**134**, 1889. p. 91.)

Zinkacetat. Ueber die *Prüfung des Zinkacetats* auf alkalische Erden, Thonerde, Alkalien und freie Säure giebt A. Kremel folgendes an: Die 10 %ige wässerige Lösung des Zinkacetats sei klar und darf weder durch Baryumnitrat, noch durch Silbernitrat getrübt werden. Wird diese Lösung mit der hinreichenden Menge Salzsäure versetzt, so darf sie bei nachheriger Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden; versetzt man sie mit kohlensaurem Ammoniak, so entsteht ein weisser Niederschlag,

Digitized by Google

der im Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak, vollkommen klar löslich sein muss*). — Wird aus der wässerigen Lösung das Zink mit Schwefelammonium ausgefällt, so muss ein Filtrat resultiren, welches nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlässt. — Bringt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Zinkacetats mittels eines Glasstabes eine Spur Ammoniak, so darf die entstandene Trübung auch beim Umschütteln nicht verschwinden (freie Säure). — In gleicher Weise ist Zincum sulfuricum auf freie Säure zu prüfen. (**92**, 1889. p. 296; **19**, 1889. p. 608; **134**, 1889. p. 341.)

Liquor Ammonii valerianici wird nach Perrens wie folgt bereitet: 15,0 g Acidum valerianicum werden in 475,0 g Wasser gelöst, mit 15 bis 20,0 g Ammonium carbonicum abgestumpft und in dem Filtrat 10,0 g Extractum Valerianae spirituosum aufgelöst. (Répertoire de Ph. 1889. p. 291.)

Zum *Nachweis von Aldehyden* von Crismer s. unter Alkohole auf S. 246.

Chloral. Heffter stellte durch Einwirkung von Chloral auf Glykose zwei isomere oder polymere Verbindungen $C^8H^{11}O^6Cl^3$, von denen die in Wasser lösliche sehr giftig wirkte, dar. (**24**, 1889. p. 1050.)

e. Dreisäurige Alkohole der Formel $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycerin. Ein *absolut reines Glycerin* muss nach E. Ritsert neutral reagiren, vollkommen flüchtig sein und darf ammoniakalische Silberlösung selbst in der Wärme nicht reduciren. Ausführliche diesbezügliche Mittheilungen siehe Jahresber. 1888. p. 231.

Arsenhaltiges Glycerin. Es wurde bisher angenommen, dass der von E. Jahns beobachtete Arsengehalt des Glycerins (siehe Jahresber. 1888. p. 233) wohl nur ein zufälliger gewesen sein werde. E. Ritsert hat jedoch in 7 verschiedenen Glycerinsorten, darunter bestbekannten Marken, grössere oder geringere Mengen Arsen gefunden. Der Nachweis des Arsens geschah nach der Gutzeit'schen Methode: In einem langen Reagircylinder wurde 1 cc Glycerin mit dem gleichen Volumen Wasser, 15 Tropfen Salzsäure und 0,6 Zink versetzt, wodurch eine gleichmässige, nicht zu stürmische Wasserstoffentwickelung erfolgte, und die Oeffnung des Cylinders mit Filtrirpapier, welches mit concentrirter Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtet war, bedeckt. Den so vorgerichteten 7 Glycerinproben wurde als Controle noch ein Versuch ohne Zusatz von Glycerin beigegeben. Bei einem Theile der Proben zeigte sich schon nach wenigen Minuten ein dichter gelber Fleck auf dem Silbernitratpapier, andere gaben nach einer Viertelstunde

*) Dieselbe Prüfung gab Gille für Zincum sulfuricum an (s. Jahresber. 1888. p. 180.)

Digitized by Google

und noch länger nur einen gelblichen Anflug; das Papier auf dem Controlversuche war ohne die geringste Gelbfärbung geblieben. Dass die gelbe Färbung nicht etwa durch Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff hervorgerufen worden war, wurde in der bekannten Weise (?) festgestellt. Der Arsengehalt des Glycerins stammt ohne Zweifel aus der in den Stearinfabriken zum Zersetzen der Fette benutzten Schwefelsäure; die Technik wird Mittel und Wege finden müssen, die Reinigungsmethoden des Rohglycerins so weit zu verbessern, dass diese gefährliche Verunreinigung aus dem für den medicinischen Gebrauch bestimmten Glycerin absolut verschwindet. Da das Arsen als arsenige Säure im Glycerin vorhanden ist, so kann die Prüfung des Glycerins mit ammoniakalischer Silberlösung (s. Jahresber. 1888. p. 231) auch dazu dienen, einen etwaigen Arsengehalt festzustellen, indem beim Erhitzen je nach dem Arsengehalt ein Spiegel, Ausscheidung grauen Pulvers oder eine opalisirende Trübung der Flüssigkeit entstehen wird. (**134**, 1889. p. 104; **36**, 1889. p. 187; **19**, 1889. p. 32 u. 231.)

G. Vulpius theilte mit, dass von bestimmten Fabriken arsenfreies Glycerin hergestellt wird. Da die zur Prüfung vorgeschlagene ammoniakalische Silberlösung zwar Arsen anzeigt, aber auch noch durch andere im Glycerin vorkommende Stoffe reducirt wird, so schlägt Verf. vor, auch hier die sonst von der Pharmakopöe angenommene Methode des Arsennachweises zu wählen und zu verlangen, dass 2 cc Glycerin mit 3 cc officineller Salzsäure gemischt auf Zugabe von Zink ein Wasserstoffgas entwickeln, welches auf einem mit 50 %iger Lösung von Silbernitrat befeuchteten Papiere innerhalb 15 Minuten keinen gelben, beim Benetzen mit Wasser schwarz werdenden Flecken hervorruft. (**14**, 1889. No. 29.)

L. Siebold fand nur ganz wenige Glycerine englischer Herkunft frei von Arsen. Der Arsengehalt schwankte zwischen 1:4000 bis 1:6000. Ein Muster enthielt sogar in 2500 Theilen schon einen Theil arseniger Säure. (**134**, 1889. p. 575.)

G. B. Schmidt, welcher ebenfalls in mehreren Sorten Glycerin Arsen fand, hält dafür, dass die ammoniakalische Silberlösung in diesem Falle als Reagens auf Arsen nicht brauchbar ist, da derselbe gefunden zu haben glaubt, dass das reine Glycerin selbst eine Reduction des Silbers hervorbringen kann. (**88a**, 1889. p. 143; **134**, 1889. p. 334.)

E. Ritsert bestreitet, dass das Glycerin selbst die Reduction der Silberlösung bewirkt, vorausgesetzt, dass die Prüfung in der angegebenen Weise ausgeführt wird. Nach seinen Versuchen muss man daran festhalten, dass die Ausscheidungen, welche beim Erhitzen von Glycerin mit ammoniakalischer Silberlösung bis zum Sieden entstehen, nicht durch Glycerin, sondern durch Verunreinigungen hervorgerufen werden, welche sowohl organischer Natur als auch Arsenverbindungen sein können. (**134**, 1889. p. 360.)

Salzmann wirft die Frage auf, was die Pharmakopöe unter einer „ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat“ verstanden wissen wolle.

Digitized by Google

E. Ritsert führt aus, dass die Pharmakopöe jedenfalls die von E. Schmidt angegebene Mischung (eine Silberlösung von 1:100, der 1 oder 2 Tropfen Salmiakgeist zugesetzt sind, wird auf ein gleiches Volumen Glycerin einwirken gelassen) meine, dass es andererseits aber nicht sowohl auf das Mischungsverhältniss des Reagens ankomme, als vielmehr darauf, dass die Behandlung des Glycerins mit ammoniakalischer Silberlösung in der Wärme geschehe. Die Verwendung des Reagens in der Kälte giebt, wie Verfasser schon früher gezeigt hat, gar keinen Beweis für die Reinheit des Glycerins; als vollkommen rein kann ein solches nur bezeichnet werden, wenn es beim Erhitzen mit dem Reagens keine Fällung oder Bräunung giebt und zugleich vollständig flüchtig ist. Es ist dabei gleichgültig, ob die Lösung etwas mehr oder weniger Silber enthält, nur muss so viel Ammoniak verwendet werden, dass auch nach dem Kochen der Probe noch ein Ueberschuss davon vorhanden ist. Ueber den Grund des Arsengehaltes des Glycerins äussert sich Verfasser dahin, dass das Arsen wahrscheinlich durch den Reinigungsprocess, dem das Glycerin unterworfen wird, in dieses gelange. Das Rohglycerin ist eine braune bis schwarze, trübe, stinkende Flüssigkeit, die behufs Reinigung mit Bleiessig behandelt wird; das überschüssige Blei wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das soweit gereinigte Product mit Thierkohle vollständig entfärbt. In jedem dieser drei zum Raffiniren verwendeten Stoffe ist eine Quelle für Arsen gegeben, hauptsächlich aber wird es der Schwefelwasserstoff sein, den man technisch nicht gut arsenfrei herstellen kann. (**134**, 1889. p. 625; **36**, 1889. p. 663.)

Ueber *Vergiftungserscheinungen*, welche nach dem Genuss von — anscheinend arsenhaltigem — Glycerin auftraten, berichtete Jaroschi. (durch **134**, 1889. p. 429.)

Die *verschiedenen Untersuchungsmethoden des Glycerins* wurden von Hehner einer Kritik unterzogen. Die Bestimmungen von Dichte, Siedepunkt, Gehalt an mineralischen Stoffen etc. liefern keine genügende Garantie für die Reinheit des Glycerins. Die vier gebräuchlichsten Glycerinbestimmungsmethoden, nach welchen Verfasser seine Versuche ausgeführt hat, sind: 1. direkte Bestimmung des Glycerins mit Hülfe von Aetheralkohol; 2. Umwandlung des Glycerins in seine Bleiverbindung mittels Bleioxyd; 3. Oxydation des Glycerins mit Kaliumbichromat oder mit Kaliumpermanganat in alkalischer und saurer Lösung, und 4. Umwandlung des Glycerins in Triacetin durch Essigsäureanhydrid. Verfasser hat die Resultate seiner Analysen tabellarisch zusammengestellt und weist besonders auf die grosse Uebereinstimmung der Resultate von zwei Methoden hin, nämlich der Bestimmungen mit Kaliumbichromat und Essigsäureanhydrid. Er empfiehlt die Anwendung dieser beiden Methoden, sowie die Bestimmung der mineralischen Stoffe als Asche mit Hülfe von Schwefelsäure. Die Asche fällt bei Zusatz von Schwefelsäure sehr weiss aus, was durch einfache Calcination nur sehr schwierig oder gar nicht zu

Digitized by Google

erreichen ist. Das Gewicht der schwefelsauren Asche mit 0,8 multiplicirt ergiebt genau das Gewicht der durch einfache Calcination erzielten Aschenmenge. (**75**, 1889. T. 20. 133; **19**, 1889. p. 957; **36**, 1889. p. 359.)

Vgl. auch Lewkowitsch (**38**, 1889. No. 7 u. 13), Filsinger (**38**, 1889. No. 13), Hehner (**38**, 1889. No. 14) und Grünwald (**126**, 1889. No. 2.)

Beiträge zur Kenntniss der *Bildung des Glycerins bei der alkoholischen Gährung* von L. von Udránszky. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Bildung von Glycerin mit der alkoholischen Gährung nicht nothwendig zusammenhängt, da eine Glycerin-Production auch dann stattfindet, wenn die Möglichkeit einer alkoholischen Gährung ausgeschlossen ist. Die Bildung von Glycerin steht vielmehr in naher Beziehung zu dem Stoffumsatze in der Hefezelle. Je länger die Hefe mit irgend einer Flüssigkeit in Berührung bleibt, um so mehr Glycerin kann sie im ganzen an sie abgeben und kann dann um so mehr Glycerin in der Flüssigkeit vorgefunden werden, wenn dieses vor weiteren Zersetzungen, vor Fäulniss geschützt wird. Weitere Versuche zeigten, dass beim Absterben der Hefezellen Glycerin freigemacht wird, während eine Bildung von Kohlensäure dabei nicht stattfindet. (**129**, 1889. p. 6; **19**, 1889. p. 853; **38**, 1889. p. 703.)

Gefriertemperaturen von Mischungen aus Glycerin und Wasser.

Erstarrungs-temperatur	Das Gemisch enthält Wasser %	Glycerin
OC°	100	0
— 1,58	90	10
—12,50	64	36
—12,65	54	46
—29,72	42	58
—33,07	30	70

(**134**, 1889. p. 407.)

Borglycerinpräparate; Vorschriften von E. Hirschsohn:

Borsäureglycerin. 124 g Borsäure (= 1 Mol. B_2O_3) und 190 g Glycerin (= 2 Mol. $C_3H_8O_3$) werden zusammengerieben, und die Mischung so lange in einer Porzellanschaale auf dem Sandbade erhitzt, bis eine Probe, auf eine kalte Glasplatte gebracht, zur klaren festen Masse erstarrt. Es löse sich in der doppelten Menge Alkohol von 95 % und ebenso in 12 Th. Wasser. —

Natriumglyceroborat. 38 g Borax (= 1 Mol.) und 38 g Glycerin (= 4 Mol.) werden wie vorher zusammengerieben und im Sandbade erhitzt. Schwach gelblich gefärbte glasartige Masse, welche sich in der doppelten Menge 95 %igen Alkohols oder Wasser klar löst. —

Calciumglyceroborat. 7,4 g Calciumhydroxyd (1 Mol.) [erhalten durch Löschen von Calcar. caustica e marmore mit dem halben Gewicht Wasser] und 24,8 g Borsäure (2 Mol.) werden auf's Innigste mit einander verrieben und mit 76 g Glycerin (8 Mol.)

Digitized by Google

so lange auf dem Sandbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf einer Glasplatte zur klaren Masse erstarrt. Das Präparat muss sich in der doppelten Menge Wasser oder 95 %igen Alkohols klar lösen. Die Lösungen reagiren sauer. —

Magnesium glyceroboratum. Die besten Präparate erhält man in analoger Weise wie bei der Kalkverbindung aus 4 g Magnesia usta (1 Mol.), 24,8 g Borsäure (2 Mol.) und 76—95 g (8—10 Mol.) Glycerin. (**133**, 1889. durch **134**, 1889. p. 176.)

f. Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n-2}O_5$ etc.

Oxalsäure. Das regelmässige *Vorkommen von Oxalsäure in den Rückständen bei der Destillation des Spiritus Aetheris nitrosi* erwähnt A. Campbell Stark. Durch Fällen mit Chlorbaryum, Zersetzen des Niederschlags mit Essigsäure und Binden an Kalk kann Calciumoxalat gewonnen werden. (**91**, 1889. p. 599; **36**, 1889. p. 485.)

Um das *Hydrat* der Oxalsäure, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ für maassanalytische Zwecke zu erhalten, bringen Maumené und Limb die lufttrockenen Krystalle unter eine Glocke neben entwässerte Oxalsäure. (d. **24**, 1888. R. 590.)

Zur *Darstellung reiner Oxalsäure als Urmaass* lässt Denigès krystallisirte Oxalsäure mit Salpetersäure von bestimmter Concentration erhitzen, wodurch die Unreinigkeiten zerstört werden. (Rép. Pharm. 1889. p. 16; **134**, 1889. p. 151.)

Weinsäure. Weinsäure reducirte M. Ballo durch Ferrosulfat zu Isoarabinsäure; derselbe glaubt, die Kohlehydrate entständen, wie schon Liebig annahm, aus den Pflanzensäuren durch die reducirende Thätigkeit des Chlorophylls. (**24**, 1889. p. 750; **134**, 1889. p. 304; **19**, 1889. p. 551.)

Ueber einen mit 18 % Gyps und 20 % Calciumtartrat *verfälschten Cremor tartari* berichtet Wefers Bettink. (**88a**, 1889. p. 180; **19**, 1889. p. 757.)

Ueber die *Methoden zur Bestimmung der Weinsäure* s. **36**, 1889. No. 25.

Wasserfreier Brechweinstein. Dunstan und Boole wiesen durch Titration mit Jod nach, dass das aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Alkohol ausfallende weisse fein krystallinische Pulver aus wasserfreiem Brechweinstein besteht. Sie empfehlen denselben für analytische Zwecke und auch als Arzneistoff. Zu dem Zwecke geben sie folgende Vorschrift: Eine starke wässerige Lösung von Brechweinstein wird mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol gefällt, vom Niederschlag decantirt, derselbe auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und rasch im Wasserbad getrocknet. 1 Th. dieses wasserfreien Brechweinsteins löst sich in 14,53 Th. Wasser von 15°. (**91**, 1888. III. Nr. 960.)

Citronensäure. Ueber die *quantitative Bestimmung von Citronensäure und Weinsäure in Gemischen* nach J. S. Ward s. Jahresbericht 1888. p. 236; auch **19**, 1889. p. 185.

Digitized by Google

Die *Citronensäure* bestimmt R. Williams durch Titriren mit Natronlauge und Phenolphtaleïn. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Weinsäure oder ähnlichen Säuren wird natürlich die Bestimmung als Calcium- oder Baryum-Citrat nicht zu umgehen sein. (Analyst 1889. p. 25.)

Eine *Verunreinigung von Citronensäure durch metallisches Blei* ist von G. Melvin beobachtet worden. Die Pharmakopöen lassen wohl auf Bleisalze, nicht aber auf metallisches Blei prüfen. Das letztere gelangt dadurch in die Citronensäure, dass beim Ablösen der Krystallkrusten von den Bleiplatten der Krystallisirbottiche Bleitheilchen mechanisch abgerissen werden. (**91**, 1889. p. 755; **134**, 1889. p. 214.)

Ferrum dialysatum cum Natrio citrico. Man löst nach E. Dieterich 30 g Acid. citric. in einer Porzellanschale in 120 g Wasser, neutralisirt unter Erwärmen mit Natriumcarbonat (60—65 g), fügt 1000 g Liq. Ferri oxychlorat. oder dialysati (von 3,5 % Eisen) hinzu, dampft im Dampfbade zur Syrupconsistenz ein, streicht auf Glasplatten und stösst die Lamellen nach dem Trocknen ab. Dunkelbraunrothe, hygroskopische Lamellen, in Wasser leicht zu einer neutralen, dunkelrothbraunen klaren Flüssigkeit löslich. Milch und Eiweisslösungen lassen sich ohne Veränderung mischen. Der Gehalt an Fe ist 31 bis 33 %. (**36**, 1889. p. 236; **134**, 1889. p. 259.)

Ferrum phospho-citricum. Zur *Darstellung* dieses Präparats fällt man nach Lecerf eine Eisensulfatlösung mit einem Ueberschusse von Natriumphosphat aus, wäscht den Niederschlag gut aus und macerirt 4—5 Tage bei 40° C. in einer conc. Ammoniumcitratlösung. Sobald sich die Flüssigkeit färbt, wird sie abgegossen und durch eine neue Menge Ammoniumcitratlösung ersetzt und hiermit so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwach grüne Farbe zeigt. Den weiss gewordenen Niederschlag wäscht man auf einem Filter sehr schnell mit dest. Wasser und dann mit Alkohol aus und trocknet unter Luftabschluss. (**101**, 1889. p. 297; **134**, 1889. p. 730; **36**, 1889. p. 710.)

g. Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_3$.

Bei Untersuchungen über die *Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat* erhielten K. Hazura und A. Grüssner folgende Ergebnisse: 1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht Dioxybehensäure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$.*) — 2. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ (aus Ricinusöl) mit Kaliumpermanganatlösungen entsteht Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$. — 3. Die unter denselben Bedingungen durchgeführte Oxydation der Stearol-

*) Dieselbe Säure erhielt unter gleichen Verhältnissen L. Urwanzoff. (**79**, 1889. p. 336; **19**, 1889. p. 652; **134**, 1889. p. 456.)

Digitized by Google

säure $C_{18}H_{32}O_2$ führt zu Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_2.O_2$, welche mit der früher von Overbeck bei der Oxydation von Stearolsäure mit Salpetersäure erhaltenen identisch ist. Hierbei entstehen als Nebenproduct geringe Mengen von Korksäure $C_8H_{14}O_4$. (**84**, 1889. p. 947; **19**, 1889. p. 177.)

Die bisher als *Ricinusölsäure* angenommene Säure ist nach K. Hazura und A. Grüssner kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$, von welchen sie die eine, welche bei der Oxydation (durch Kaliumpermanganat) Trioxystearinsäure liefert, Ricinolsäure, die andere, welche bei der Oxydation Isotrioxystearinsäure giebt, Ricinisolsäure nennen. Die erhaltenen Mengen der Oxydationsproducte sprechen dafür, dass die beiden genannten Körper im Verhältniss von 1:2 vorhanden sind. Die Trioxystearinsäure schmilzt bei 140 bis 142°, ihre Säurezahl ist 170,7, die Formel zu $C_{18}H_{36}O_5$ anzunehmen. Die Isotrioxystearinsäure, welche bei 110 bis 111° schmilzt, ergab die Säurezahl 169,5. – Unterwirft man Ricinusöl der trockenen Destillation, so entweichen Acrolein, Oenanthol und Oenanthylsäure, während eine eigenthümliche, schwammig aufgetriebene, hellgelbe, durchscheinende, elastische Masse zurückbleibt, die bisher als der Acrylester der Pyroricinusölsäure angesehen wurde. (**126**, 1888. p. 599; **36**, 1889. p. 138.)

W. Dieff erhielt bei der *Oxydation der Ricinusölsäure mittels Kaliumpermanganat* in alkalischer Lösung aus der Ricinölsäure zwei verschiedene Trioxystearinsäuren $C_{18}H_{36}O_5$ oder $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$, von welchen die eine in Aether unlöslich, die andere darin löslich ist. Erstere schmilzt bei 137 bis 140°, letztere bei etwa 140°. (**79**, 1889. p. 339; **19**, 1889. p. 652; **134**, 1889. p. 456.)

Zur *Prüfung und Untersuchung des Oleïns* giebt H. Hager einige praktische Notizen. Ein gutes Oleïn des Handels muss gelblich, gelb, gelbröthlich oder gelbbräunlich sein; bei 20° ist es ölig fliessend, bei 15° bildet es butterartige Bodensätze und bei 5° erstarrt es zu einer butterähnlichen Masse. Das spec. Gewicht schwankt bei 15 bis 20° zwischen 0,912 und 0,916. In 85 %igem Weingeist ist Oleïn in jedem Verhältniss löslich, während etwa beigemengtes Mineralöl und Harzöl, auch neutrale Pflanzenöle oder Fette, darin völlig unlöslich sind. Mit Petrolbenzin ist es ebenfalls klar mischbar (Abwesenheit von Verseifungen und Wasser- oder Spiritusgehalt), und mit dem anderthalb- bis zweifachen Volumen Ammoniakflüssigkeit gemischt, giebt es eine starre, gelatinöse Masse. Zur quantitativen Bestimmung der Fettsäuren genügt es, das Oleïn (vorausgesetzt, dass dasselbe nicht etwa Ricinusöl beigemischt enthält) in einem tarirten Cylinderglase einige Male mit 85 %igem Weingeist auszuschütteln, die spirituöse Fettsäurelösung bei 80 bis 90° abzudampfen, den Rückstand zu wägen u. s. w. Der vom Weingeist ungelöst gelassene Theil wird zur Beseitigung des noch anhängenden Weingeistes im Wasserbade erhitzt und dann ebenfalls gewogen.

Dieser Theil schliesst entweder neutrale verseifbare Fette oder Oele und die etwa gegenwärtigen Mineralöle oder Harzöle ein und kann in der gewöhnlichen Weise (durch Verseifung etc.) weiter untersucht werden. In drei untersuchten Mustern wurden gefunden: Fettsäuren 45—66 %; verseifbares Fett 3—4,3 %; Mineralöl 30—52 %. (**36**, 1889. p. 130; **19**, 1889. p. 319; **134**, 1889. p. 184.)

Verfälschung der Oelsäure des Handels mit Leinölsäure und Erkennung derselben von Grandval und Valser. Als Merkmale der leinölsäurehaltigen Oelsäure geben die Verf. an: 1. Eine gelbbraune blassere Farbe. — 2. Ein höheres spec. Gewicht (0,912 bis 0,919 bei 15° C.). — 3. Wird dieselbe öfters auf 150° C. erhitzt, so wird nach dem Erkalten die Consistenz eine immer festere und erscheint schliesslich butterartig. — 4. 50,0 der leinölsäurehaltigen Oelsäure mit 450 cc 85 %igem Alkohol geschüttelt, geben einen schillernden Niederschlag; reine Oelsäure löst sich hierin vollständig. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und zeigt dann den Schmelzpunkt der Leinölsäure. — 5. 48,0 der verfälschten Oelsäure mit 4,0 Poutet'schem Reagens geschüttelt, liefern nach 24 Stunden eine um so weichere Masse, je mehr Leinölsäure zugegen ist. Reine Oelsäure, ebenso behandelt, erstarrt vollständig. — 6. Reine Oelsäure, auf eine gereinigte Bleiplatte gestrichen, wird nach 24 Stunden kaum verändert, leinölsäurehaltige ist nach dieser Zeit mehr oder weniger verharzt. — 7. Gleiche Theile Oelsäure und Natronlauge zeigen nach dem Schütteln eine graue, leinölsäurehaltige Oelsäure eine gelbe Farbe. (**75**, 1889. XIX. 232; **19**, 1889. p. 427; **134**, 1889. p. 184.)

Eine Methode, welche noch 1 % Leinölsäure anzeigen soll, giebt K. Hazura an. 50 g des Oleïns werden mit verdünntem alkoholischen Kali auf dem Wasserbade verseift, die erhaltene Kaliseife von Alkohol befreit, in 1 Liter Wasser gelöst, die stark alkalische Lösung mit 1 Liter einer 5 %igen Kaliumpermanganatlösung langsam und unter Umrühren vermischt, nach 1/2 bis 1 Stunde das Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der jetzt entstehende Niederschlag gleichfalls abfiltrirt. Das hierbei enthaltene Filtrat wird auf etwa 300 cc eingedampft, wieder mit Schwefelsäure angesäuert, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, und die saure Flüssigkeit nunmehr, ohne den Niederschlag zu erfernen, mit Aether ausgeschüttelt. Löst sich der Niederschlag vollständig in Aether auf, so bestand er nur aus Azaleïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und das Oleïn ist in diesem Falle frei von Oelsäure. Löst er sich nicht in Aether auf, so ist wahrscheinlich Leinölsäure gegenwärtig. In diesem Falle filtrirt man den in Aether unlöslichen Niederschlag ab, krystallisirt ihn einige Male aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle ab und bestimmt, nachdem er lufttrocken geworden ist, seinen Schmelzpunkt. Liegt derselbe über 160°, so ist Leinölsäure nachgewiesen. Hat man grössere Mengen der in

Digitized by Google

Aether unlöslichen über 160° schmelzenden Oxydationsproducte erhalten, so kann man noch deren Säurezahl bestimmen. Dieselbe darf 150 nicht übersteigen. (**126**, 1889. p. 283; **134**, 1889. p. 370.)

Eine *Oelbürette als Hülfsmittel zur Bestimmung der Oelsäure* beschrieben Muter und de Koningk. Man verseift 3 g Fett mit Kaliumhydrat, macht mit Essigsäure neutral und giesst die Seife in eine kochende Lösung von 30 cc 10 %iger Bleiacetatlösung in 200 cc Wasser. Nach dem Erkalten bringt man die Bleiseife in eine Flasche, löst dieselbe durch häufiges Schütteln in Aether und filtrirt die ätherische Lösung in die Oelbürette. Man zersetzt mit verdünnter Salzsäure, schüttelt um und zieht von der klaren Aetherfettlösung ein bestimmtes Volumen durch den Hahn ab. Darauf versetzt man mit einem gleichen Volumen Alkohol und titrirt nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Zehntelnormalsodalösung, von der 1 cc 0,0282 Oelsäure entspricht. (d. **36**, 1889. p. 474.)

Quecksilberoleat. Zur *Darstellung* dieses Präparats werden nach A. P. Brown 250 Theile gepulverter Sapo hispanicus mit 100 Theilen fein gepulvertem Quecksilberchlorid verrieben, mit Wasser zu einer Paste angestossen und letztere in kochendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten giesst man das Wasser ab und wäscht nach, bis das Oleat geschmacklos ist. Darauf trocknet man auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Wassers. Hierzu ist zu bemerken, dass früher von Parson die Bereitung des Quecksilberoleats mit Sublimat deshalb nicht empfohlen ist, weil das gebildete Natriumchlorid schwer auszuwaschen ist. (**6**, 1889. p. 168; **36**, 1889. p. 441; **134**, 1889. p. 341.)

Die *Bereitung des Quecksilberoleats* geschieht nach G. Vulpius am besten nach der von E. Dieterich in dessen Manual gegebenen Vorschrift, d. h. indem man 25 Theile gelbes Quecksilberoxyd zunächst mit gleichviel Weingeist in einer Reibschale anrührt, dann 75 g Oelsäure zugiebt, bis zum Dickwerden der Masse weiter rührt und nach 24 stündigem Stehenlassen damit unter Erwärmung auf etwa 60° so lange fortfährt, bis aller Weingeist weggegangen ist. Man erhält so eine fast weisse Masse von zäher Salbenconsistenz, welche auch nach 6 Monaten nur schwach gelb gefärbt erscheint, etwas nach Oelsäure riecht, sich wenig in Aether, leichter in Petrolbenzin löst und an Weingeist etwas freie Oelsäure abgiebt. — Bei aus dem Handel bezogenem Quecksilberoleat ist eine Werthbestimmung am Platze, um sich zu überzeugen, dass nicht zu viel freie Oelsäure oder irgend eine lösliche Seife oder die billigere Bleiseife, Bleipflaster, vorhanden sind. Wenn man 1 g des Quecksilberoleats mit 10 g grobem Glaspulver und 20 g verdünntem Weingeist mischt und unter öfterem Umschütteln digerirt, so dürfen 10 g des Filtrats beim Verdunsten auf dem Wasserbade nicht mehr als 0,05 bis 0,06 g Rückstand hinterlassen; ein Mehr würde lösliche Seifen und ungehörige Mengen freier Oelsäure anzeigen. Wird 1 g des Quecksilberoleats mit 5 g

Digitized by Google

officineller Salpetersäure einige Minuten gekocht, so darf in dem nach dem Verdünnen gewonnenen Filtrat verdünnte Schwefelsäure keine Fällung von Bleisulfat hervorrufen. (**19**, 1889. p. 997; **36**, 1889. p. 600.)

h. Aether organischer Säuren (Fette).

Ueber die *Prüfung der fetten Oele auf Paraffin mittels Phenol* siehe die Mittheilungen von Th. Salzer im Jahresber. 1888. p. 241. Neuerdings hat Th. Salzer auf die klare Mischbarkeit der Oele mit Carbolsäure von bestimmtem Procentgehalt an Wasser ein Verfahren des Nachweises von Verfälschungen gegründet. Während Verfasser ursprünglich sein Hauptaugenmerk auf eine Verfälschung mit Paraffinöl lenkte, welches in flüssiger Carbolsäure nur sehr wenig löslich ist, ist neuerdings auch die Löslichkeit von verschiedenen fetten Oelen in verflüssigtem Phenol verschiedener Stärke geprüft worden. Die fetten Oele lösen bekanntlich geringe Mengen von Carbolsäure nur dann klar auf, wenn diese nur wenige % Wasser enthält; umgekehrt löst das mit Wasser verflüssigte Phenol um so mehr Oel auf, um so geringer dessen Wassergehalt und je höher die Versuchstemperatur ist. Man bedarf also zunächst einer Säure von ziemlich genau bestimmter Stärke; man muss von dem sogen. absoluten Phenol ausgehen, welches nicht unter 49° C. schmilzt und in der 15fachen Menge Wasser von 15° C. klar löslich ist. Bei der Verflüssigung des Phenols muss jedes Erwärmen in offener Schale vermieden werden, weil sonst verhältnissmässig mehr Wasser als Phenol verdunsten würde. Man verflüssige deshalb 1 kg Phenol mit 100 cc Wasser in verschlossenem Gefässe, um die Säure von 91 % (eigentlich 90,9) zu erhalten und verdünne davon je 110 g mit 5 resp. 10 cc Wasser, auf welche Weise die Säuren von 87 resp. 83,3 % erlangt werden. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 15 bis 18° C. ausgeführt; 10 cc Säure wurden in einen Mischcylinder gebracht, dessen Theilung $^1/_5$ cc abzulesen gestattet, das Oel in kleinen Mengen (gegen Ende des Versuchs nur 2 bis 3 Tropfen) zugegeben, und jedesmal gut umgeschüttelt, bis die meist entstehende Trübung nicht wieder verschwindet. Das zur Prüfung bestimmte Oel muss vollkommen klar sein, so dass die Theilung auf dem Mischcylinder gleich scharf sichtbar ist, ob man sie durch die Flüssigkeit hindurch oder durch das Glas allein betrachtet. — Aus den erhaltenen Prüfungsergebnissen stellt Salzer folgende Normen fest:

Oleum Amygdalarum. 10 cc verflüssigtes Phenol von 87 % lösen nicht weniger als 2,5 cc und nicht mehr als 3,5 cc Mandelöl klar und ohne Schichtenbildung auf. — Oleum Lini. Die Vorschrift zur Prüfung des Leinöls auf Vaselinöl ist dahin festzustellen, dass 10 cc verflüssigten Phenols von 83,3 % bis zu 3 cc des Leinöls klar aufnehmen müssen. — Oleum Olivarum. Ein Olivenöl wird keine bemerkenswerthen Mengen von Paraffinöl

Digitized by Google

oder Rüböl (Cruciferenöl?) enthalten, wenn 2,5 cc desselben mit 10 cc Carbolsäure von 87 % eine klar bleibende Mischung geben. Diese Forderung bezieht sich jedoch nur auf feines säurefreies Olivenöl und schliesst die geringwerthigen, wenn auch unverfälschten Olivenöle aus. In ähnlicher Weise, wie das kalt gepresste Rüböl sich weniger löslich erwies als das Handelsöl und der Dampfthran im Vergleich zum gewöhnlichen Leberthran, nur noch in höherem Grade unterscheidet sich das feine Olivenöl von den geringeren Sorten, welche die Gährung durchgemacht haben. — Oleum Papaveris. Die Säure 100:20 ist zur Prüfung des Mohnöls auf Paraffinöl am besten geeignet. Es ist zu verlangen, dass 10 cc verflüssigtes Phenol von 83,3 % mindestens 2 cc Mohnöl klar und ohne Schichtenbildung auflösen. — Oleum Raparum. Zu 10 cc verflüssigten Phenols von 91 % soll man bis zu 4 cc Rüböl hinzufügen können, ohne dass eine dauernde Trübung oder Schichtenbildung zu beobachten ist. (**19**, 1889. p. 433; **36**, 1889. p. 440; **134**, 1889. p. 360.)

Die *Bestimmung des Schmelzpunktes von mit Seife verdickten Oelen* ist nach Stock auf gewöhnliche Weise nicht möglich. Derselbe verfährt so, dass er die Probe an die Thermometerkugel bringt, das Thermometer mittelst eines Kautschukschlauches in ein enges Reagensglas befestigt, so dass der Zwischenraum zwischen Thermometer und der Reagensglaswand 1,5 mm nicht überschreitet und die Thermometerkugel 1,25 cm vom Boden entfernt ist. Dieses so vorgerichtete Reagensglas wird mittelst Kork in ein mit Schmalzöl gefülltes Becherglas befestigt und dieses auf einer Eisenplatte erwärmt. Als Schmelzpunkt gilt der Temperaturgrad, bei dem die Fettprobe als klare Perle auf den Boden des Reagensglases fliesst. (Analyst 1889. p. 2; **36**, 1889. p. 123.)

Ueber *Schmelzpunktbestimmung der Fette* s. p. 156.

Ueber die *Brechungsexponenten einiger Oele und Fette* berichtet Fr. Strohmer. Danach zeigen die trocknenden Oele und die Thrane ein erheblich höheres Brechungsvermögen als die nicht trocknenden Oele, für welche die Differenzen zwischen den verschiedenen Oelen jedoch keine charakteristischen Unterscheidungsmerkmale bilden. Von den nicht trocknenden Oelen hat das Olivenöl den niedrigsten Brechungs-Exponenten und dem Ricinusöl kommt ein Brechungs-Exponent zu, der jenen der trocknenden Oele erreicht. Der Brechungs-Exponent ein und derselben Oelsorte scheint von Alter und Art der Gewinnung beeinflusst zu werden. (**130**, 1889. p. 77; **36**, 1889. p. 554.)

Die *Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten mittelst Dinatriumphosphats* führt man nach Graf in der Weise aus, dass man 2 g des Fettes in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben abwägt, 30 cc verdünnten Alkohols (3 + 1) und 3 Tropfen Lackmustinctur (andere Indicatoren erscheinen bei dieser Methode nicht geeignet) hinzufügt und zu der warm gehaltenen Mischung unter bisweiligem kräftigen Umschütteln so lange tropfenweise

Digitized by Google

Dinatriumphosphatlösung von bestimmtem Gehalt (ca. 5 %) zusetzt, bis der letzte Tropfen die ursprünglich rothe alkoholische Schicht in eine blaue übergeführt hat. — Diese neue beachtenswerthe Methode beruht auf folgenden Voraussetzungen: Da das Dinatriumphosphat schwach alkalisch reagirt und ein Atom Natrium im Molekül leicht von Mineralsäuren, ja selbst von Kohlensäure gebunden wird, schien es nicht unmöglich, dass auch Fettsäuren in derselben Weise auf Dinatriumphosphat einzuwirken vermögen. Ein Versuch mit reiner Stearinsäure ergab denn auch, dass bei Einwirkung derselben auf Dinatriumphosphat sich verhältnissmässig leicht eine Stearinseife bilden liess, ferner wurde eine mit Phenolphtaleïn roth gefärbte Dinatriumphosphatlösung nach Hinzufügung einer kleinen Menge Stearinsäure sogleich entfärbt. Dass das Dinatriumphosphat Neutralfette nicht zerlegt und dass durch Fettsäuren das eine Atom Natrium gebunden wird, wurde durch Versuche festgestellt. (**36**, 1889. p. 217.)

Bei *Bestimmung des Neutralfettes* bezw. bei Bestimmung der vorhandenen freien Säuren in Fetten hat M. Gröger die Beobachtung gemacht, dass die richtigen Verseifungszahlen nur dann erhalten werden, wenn ein beträchtlicher Ueberschuss von Kalilauge vorhanden war. Nach Gröger darf keine Titration als verlässlich angesehen werden, bei der für etwa 5 g Fett zum Zurücktitriren des Alkaliüberschusses nicht mindestens 5 cc Halbnormalsäure erforderlich waren. (**126**, 1889. No. 3; **134**, 1889. p. 160; **36**, 1889. p. 198.)

Eine Reihe von fetten Oelen hat H. Nördlinger auf ihren *Gehalt an freien Fettsäuren* untersucht und grosse Verschiedenheit beobachtet. Es wird die Nothwendigkeit betont, bei den Speiseölen, sowie bei den Genussmitteln überhaupt die freie Säure zu bestimmen. Die Oele zeigen bei mehreren Procenten Oelsäure zwar schlechten Geschmack, scheinen aber einen gewissen Procentsatz freier Säure nicht entbehren zu können. (**125**, 1889. p. 183; **134**, 1889. p. 314; **36**, 1889. p. 541.)

Das *Ranzigwerden der Fette* hat man sich nach Untersuchungen von M. Gröger so vorzustellen, dass dieselben wahrscheinlich durch Wasser in Glycerin und Fettsäure zerlegt, diese aber gleichzeitig durch Luftsauerstoff oxydirt werden. Die Oxydation muss sich sowohl auf die Fettsäuren, als auch auf das Glycerin erstrecken, da letzteres im freien Zustande nicht nachgewiesen werden kann. Die Fettsäuren zerfallen hierbei in kohlenstoffärmere, sauerstoffreichere Säuren, welche zum Theil der Fettsäurereihe, zum Theil der Oxalsäurereihe angehören, aus welcher namentlich Azelaïnsäure, die auch bei der künstlichen Oxydation der Fettsäuren mit Salpetersäure stets auftritt, hervorzuheben ist. (**126**, 1889. No. 3; **36**, 1889. p. 198; **134**, 1889. p. 130.)

Zum *Nachweis von Harzöl und Harz* ist das von Storch angegebene Verfahren (Lösen in Essigsäureanhydrid, Zusatz von einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu dieser Lösung: roth- oder blauviolette Färbung zeigt Harz an) sicherer als die Holde'sche

Digitized by Google

Harzölreaction (s. Jahresber. 1888. p. 241). Man kann die Reaction auch bei den meisten *pflanzlichen und thierischen Oelen* — bei denen sie des vorhandenen Cholesterins wegen nicht anwendbar sein sollte, mit Schwefelsäure von 1,53 spec. Gew. ausführen, wenn man das Erwärmen unterlässt und die Oele bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid schüttelt und dann die Schwefelsäure zufügt. — Auch für den Nachweis von *Harz in Seifen* lässt sich die Reaction verwerthen. Bei Natronseifen betropft man feine Spähne im Reagensglase mit conc. Schwefelsäure und fügt dann Essigsäureanhydrid hinzu, welches sich bei Anwesenheit von Harz nach einigem Hin- und Herschwenken mehr oder weniger rothviolett färbt. Bei Schmierseifen (Kaliseifen) sind erst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Seifenlösung die Fettsäuren abzuscheiden und diese dann mit Hülfe der angegebenen Reaction zu prüfen. (d. **134**, 1889. p. 322.)

Ueber die *Prüfung von Bleiweiss in Oel* nach O. Schweissinger siehe **36**, 1889. p. 49.

Unger und Braun empfehlen folgende Methode als die beste: In ein Kölbchen von 250 g Inhalt giebt man 20 g des angeriebenen Bleiweiss und verschliesst das Kölbchen mit einem Röhrensystem wie eine Spritzflasche. Nun wird mit 8 g Aetzkali und 200 g Weingeist auf dem Dampfbade verseift, nach dem Absetzen der Seifenlösung diese abgeblasen und zwei- oder dreimal in derselben Weise mit Spiritus nachgewaschen, bis der abgeblasene Weingeist auf Zusatz von Salzsäure klar bleibt. Dann wird der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, auf das Filter gebracht, getrocknet und gewogen. Die Resultate sollen sehr genau sein. (**36**, 1889 p. 152.)

Aufbesserung oder Restitution alter Fettsubstanzen, fetter Pflanzenöle etc. H. Hager empfiehlt zu diesem Zweck eine Behandlung mit 85—87 %igem Spiritus, welcher nur die Fettsäuren auszieht. (**134**, 1889. p. 192.)

Buchenkernöl zeigt folgende Eigenschaften: Spec. Gew. 0,9192; bei der Elaïdinprobe wird es langsam fest und färbt sich dabei röthlich, später braun; fast unlöslich in Alkohol; Hehner's Zahl 95,16; Jodzahl 109,00; Jodzahl der Fettsäuren 94,6; Koettstorfer's Zahl 196,25. (**77**, 1889. p. 24; **36**, 1889. p. 91.)

Cacaofett. Ueber die *Bestandtheile* des Cacaofettes siehe die Mittheilungen von P. Graf in Jahresber. 1888. p. 248; auch **36**, 1889. p. 216.

E. Dieterich lieferte die *Untersuchung von Cacaofett* die folgenden Zahlen: Schmelzpunkt 29—31°; Spec. Gew. 0,972 - 0,980; Säurezahl 11—17; Jodzahl 32—35,3. (**61**, 1889. p. 104.)

Ein zur *Verfälschung der Cacaobutter* angebotenes Präparat „Lactine" bestand nach van Hamel-Roos aus gereinigtem Cacaoöl. (**130**, 1889. No. 8; **36**, 1889. p. 641.)

Nach Kremel prüft man *Cacaofett auf Wachs und Talg* durch Lösen von 1 Th. desselben in einem Reagensglase, welches

Digitized by Google

in Wasser von 17° steht, in 2 Th. Aether, worauf man das Glas in Wasser von 0° bringt. Die Lösung darf nicht trübe werden. (**92**, 1889. 5.)

Bei *Untersuchung des zur Verfälschung des Cacaoöls dienenden Dikafettes*, aus Borneo und Westafrika stammend, enthielt E. Dieterich folgende Zahlen:

Borneo:	29° Schmelzpunkt,	173 Säurezahl,	31,3 Jodzahl
Westafrika:	29° „	, 196 „	, 30,9 „

(**61**, 1889. 105.)

Crotonöl. Für den Artikel Oleum Crotonis der Pharmakopöe schlug die Pharmakopöe-Commission des Deutschen Apothekervereins folgende Fassung vor: „Das aus den Samenkernen von Croton Tiglium gepresste, dickflüssige, fette Oel von braungelber Farbe und „unangenehmem, eigenthümlichem“ Geruche, angefeuchtetes Lackmuspapier röthend. „Specifisches Gewicht 0,94 bis 0,96. Das Oel ist in der doppelten Volummenge heissen, wasserfreien Weingeistes löslich. 2 Volumtheile des Oeles, nach Zusatz von 1 Volumtheil rauchender Salpetersäure und 1 Volumtheil Wasser kräftig geschüttelt, dürfen nach 1 bis 2 Tagen weder ganz noch theilweise erstarren. Wird 1 g des Oeles in einer Mischung aus 5 g Chloroform und 10 g Weingeist gelöst und nach Zusatz von 0,9 g zerriebenen Jods und 1,2 g gepulverten Quecksilberchlorids in einem verschlossenen Glase unter öfterem Umschütteln bei Seite gestellt, so erfolge innerhalb einer Stunde Entfärbung der Mischung; nach weiterer Zugabe von 0,1 g Jod muss sie die röthliche Farbe mindestens eine Stunde lang bewahren.“ — Das gepresste Crotonöl unterscheidet sich durch einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch von dem durch Extraction mit Benzin, Schwefelkohlenstoff etc. gewonnenen Oele. — Das specifische Gewicht des Crotonöls liegt höher als das aller übrigen fetten Oele, Ricinusöl und Leinöl ausgenommen. — Durch seine Löslichkeit in heissem absoluten Alkohol unterscheidet es sich von Mohnöl, Olivenöl, Leinöl etc., wenngleich daraus kein Schluss auf die Reinheit des Oeles gezogen werden kann, da sich merkwürdiger Weise die genannten Oele in Vermischung mit Crotonöl ebenfalls in absolutem Alkohol lösen. — Durch die Elaïdinprobe wird die Anwesenheit von nicht trocknenden Oelen erkannt; zum Nachweise von Leinöl, Mohnöl und anderen trocknenden Oelen wird das hohe Jodabsorptionsvermögen derselben benutzt und in der beschriebenen Weise verfahren. (**19**, 1889. p. 359.)

Erdnussöl sollte nach den bisherigen Untersuchungen ein Gemenge der Glyceride der Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, und der Hypogäasäure, $C_{16}H_{30}O_2$, sein. Nach K. Hazura und A. Grüssner bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles aus Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, und wahrscheinlich auch Hypogäasäure. (**84**, 1889. p. 242; **19**, 1889. p. 850.)

Erdmandelöl (von Cyperus esculentus) besteht nach Hell und Twerdemedoff aus Oleïn und Myristicin. (**24**, 1889. 1742.)

Digitized by Google

Lanolin. Neues Verfahren zur *Darstellung von reinem neutralen Wollfett.* Es wird gleichzeitig ein fettlösendes Mittel (Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform und dergleichen) und eine Lösung von Chlornatrium, Chlorkalium, Chlormagnesium, Natriumsulfat oder Natriumcarbonat angewendet, wodurch bewirkt wird, dass von der Lösung des vorher mit Alkalien behandelten, von der Fällung mit Schwefelsäure herrührenden Wollfettschlammes sich alle Seifentheile trennen, und so eine seifenfreie neutrale Wollfettlösung erhalten wird. Aus dieser wird in bekannter Weise durch Abdestilliren des Lösungsmittels das Wollfett in fester Form erhalten. (D. R.-P. 48 803 vom 11. December 1888. Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, Bremen, und C. Feuerlein, Delmenhorst bei Bremen.) (**134**, 1889. p. 666.)

Leberthran. H. Unger kam bei Untersuchung von drei, nach besonderer Methode (unter Zugabe von Galle s. **134**, 1888. p. 735) dargestellten Leberthransorten zu folgenden Schlüssen: Das spec. Gewicht des Oeles nimmt nicht, wie aus früheren Arbeiten hervorzugehen schien, stetig zu, sondern das zuerst von den Lebern abfliessende Oel ist das mittelschwere, das leichteste ist das Oel, welches schon beim ersten Beginn der Gährung erhalten wird, und bei vollkommen im Gange befindlicher Gährung wird das Oel mit dem höchsten spec. Gewicht gewonnen. Das specifisch leichteste Oel ist das am schnellsten verseifbare, es enthält ca. 4,78 freie Säure; die Seife dieses Oeles ist am hellsten. Es erstarrt am leichtesten von allen drei Sorten, Wasser scheidet sich daraus am schwersten ab, es nimmt aber auch am wenigsten auf. Nur das Leberöl mit der mittleren Zahl für freie Säure giebt mit wässeriger Kalilauge einen ungefärbten Niederschlag. Filtrirt man denselben ab, so erhält man ein Filtrat, welches heller ist, als die hellste der drei Oelsorten, und die Asche des auf dem Filter gesammelten Rückstandes giebt mit Ferrocyankalium eine starke Eisenreaction, trotzdem nur etwa 5 g Leberöl angewendet waren. Eine Reaction auf Jod gab bei dieser kleinen Menge kein Resultat. Beim Versetzen von frischem Leberöl mit reinem Aetzkali trat eine Bräunung ein, und es entwickelte sich mehr und mehr der Geruch nach Trimethylamin. Unger glaubt das Auftreten desselben, sowie anderer Aminbasen auf die Anwesenheit geringer Mengen Eiweisskörper im Leberöl zurückführen zu müssen und erblickt hierfür eine Bestätigung darin, dass sich beim Ueberschichten über Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. eine weisse Albuminzone bildet. Bei den mehr sauren Oelen blieb dieselbe aus. Das im Leberöl in nicht unerheblicher Menge enthaltene Eisen ist aller Wahrscheinlichkeit nach an Albuminate gebunden. (**134**, 1889. p. 145; **36**, 1889. p. 292.)

In einer weiteren Arbeit gelangt derselbe Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1. Im Leberöl ist Mangan enthalten; — 2. Der im Leberöl enthaltene Phosphor ebenso wie Eisen (Mangan) sind an Eiweiss gebunden; — 3. Die Eiweisskörper sind in

Digitized by Google

Leberöl 000 noch unverändert, in Leberöl 0 verändert, in Leberöl 00 in voller Zersetzung begriffen; — 4. Man kann die Eiweisskörper mit Wasser ausschütteln, leichter und vollkommener aber ausfällen durch Mischen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure; — 5. In 000 sind die Eiweisskörper alle in einer innigen Verbindung, in 0 gespalten in einen leimartigen Körper und in eine Eiweiss-Eisen-(Mangan-)Verbindung. (Vielleicht ist daneben auch Zucker); in 00 sind die Eiweisskörper in voller Zersetzung begriffen und ein cholinartiger Körper, neben dessen Abspaltung sich vielleicht freie Fettsäure bildet, ist die Ursache der Entwickelung von Aminbasen beim Kochen mit Wasser und im Leberöl mit viel freier Säure der Träger des unangenehmen Geruches, des Geschmackes und der Verdauungsbeschwerden nach dem Einnehmen, endlich auch die Ursache der dunklen Farbe. (Die flüchtigen Fettsäuren [Propionsäure] spielen natürlich besonders bei Geschmack und Geruch auch eine Rolle); — 6. 000 ist medicinisch zu verwenden, über 0 lässt sich noch streiten, 00 ist schädlich; — 7. Die Pharmakopöe muss die Forderung stellen: Leberöl muss frisch sein, höchstens 4,5 (vielleicht ist die Zahl noch zu hoch) freie Fettsäure enthalten und muss über Salpetersäure 1,4 geschichtet nach 5 Stunden einen weissen Albuminring geben. (**36**, 1889. p. 261.)

Untersuchungen über Leberthran sind auch von Nagelvoort angestellt worden. Besonderes Interesse bietet die Thatsache, dass sämmtliche Thranarten, die als authentischer Leberthran verbürgt wurden, keine saure Reaction hatten, ein Umstand, der auch schon anderweit mehrfach betont wurde und die von einzelnen Pharmakologen, zuerst von Buchheim, gemachte Ableitung der Leberthranwirkung von der Anwesenheit von freier Säure als völlig hinfällig erscheinen lässt. (Der Ref. der Ph. Ztg., Th. H., hat deshalb auch dringend abgerathen, guten Thran mit Oelsäure sauer und irritirend für den Magen zu machen, und ist überzeugt, dass diejenigen Kunstproducte, welche das Oleum jecoris durch Pflanzenöl mit Zusatz von Oelsäure ersetzen sollen, dazu am wenigsten qualificirt sind.) Die von Nagelvoort erhaltenen Untersuchungsresultate sind die folgenden:

	Spec. Gew. bei 17,2° C.	Löslichkeit in absolutem Weingeist bei 5°	Gerinnungspunkt	Jodabsorptionszahl	Eiweissstoffe
1.	0,9231	1 : 40	unter 0°	160,75	Spuren
2.	0,9233	1 : 40	„ 0°	160,75	desgl.
3.	0,9236	1 : 40	„ 0°	159	fehlen
4.	0,9226	1 : 40	„ 0°	158,5	Spuren
5.	0,923	1 : 60	„ 0°	156	wenig.

(**88a**, 1889. p. 271; **134**, 1889. p. 736.)

Zur *quantitativen Bestimmung des Jods im Leberthran* mischt man nach H. Andres 3 g Leberthran mit 3 g trockenen Natriumcarbonates und verkohlt die Mischung in einem Porzellan-

Digitized by Google

tiegel. Die Kohle wird mit kochendem Wasser ausgelaugt, das Filtrat eingeengt, mit 5 bis 6 Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt und dann mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, welcher durch das Jod violett gefärbt wird. Die quantitative Bestimmung des im Schwefelkohlenstoff gelösten Jods geschieht mit $^1/_{100}$-Natriumthiosulfatlösung. Bei blonden Leberthranen wurden im Mittel 0,02 %, in gelben 0,031 % Jod erhalten. — Zur Bestimmung der freien Säure wird der Leberthran (gewogene Mengen von etwa 2 bis 3 g) in 20 cc Aether gelöst, mit 15 ccm Alkohol versetzt und nach Hinzufügung einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit alkoholischer $^1/_{10}$-Kalilauge titrirt. Der Säuregehalt guter Leberthransorten ist kein hoher und dürfen zur Sättigung von 1 g Leberthran höchstens 4 mg KOH nöthig sein. (**133**, 1889. p. 145; **36**, 1889. p. 293.)

H. Unger erklärt, dass sich mit der von Andres angegebenen Methode noch 0,00015 % Jod im Leberthran nachweisen lassen. Nach U. soll mitunter der Missbrauch getrieben werden, das Leberöl, je nach der verlangten Farbe, mit Jodlösung zu versetzen. — Unger und Franke bestätigen die von Stanford (s. Jahresber. 1883/84. p. 378) gefundenen Mengen Jod im Leberthran. (**13**, 1889. p. 241; **134**, 1889. p. 750.)

Ueber *Leberthran-Alkaloïde* siehe Jahresber. 1888. p. 252 u. 370; und **75**, 1888. T. 18. p. 535; sowie **19**, 1889. p. 281.

Ueber *Morrhuinsäure* siehe ebenda p. 252; auch **75**, 1888. T. 18. p. 532; **134**, 1889. p. 119 u. 152; **19**, 1889. p. 282.)

Ueber *Morrhuol* siehe Jahresber. 1885. p. 182.

Dieses, von Chapoteaut seiner Zeit empfohlene Präparat wurde neuerdings von Frankreich aus wiederum als wirksamer Bestandtheil des Leberthrans empfohlen. (**134**, 1889. p. 99.)

Nach Kremel enthalten gewöhnliche Thrane 3,3—6 % freie Säure (auf Oelsäure bezogen); Dampfthrane nur 0,3—1,5 %. (**92**, 1889. 6.)

Als eine praktische *Form zur Verabreichung des Leberthrans* empfiehlt M. Lefaki eine Mischung gleicher Theile Leberthran und Kalkwassers, welche eine gleichförmige Emulsion giebt. Die Emulsion ist geruchlos, kann mit wohlschmeckenden Syrupen vermischt werden; sie hängt dem Gaumen nicht an und hinterlässt keinen Nachgeschmack. Der geringe Kalkgehalt dürfte in manchen Fällen sogar erwünscht sein. (**103**, 1889. p. 488; **134**, 1889. p. 762; **36**, 1889. p. 641.)

Lorbeernussöl. Das von Calophyllum inophyllum stammende Oel hat nach D. Hooper die Verseifungszahl 285,6, enthält 90,85 % unlösliche Fettsäuren und schmilzt bei 37,6°. (**91**, 1889. 525.)

Ueber *Maisöl* giebt Ch. E. Bowers an, dass der völlig reife Mais das Maximum von Oel (3,16 %) enthält, während sehr junge Maiskörner nur 1 % fettes Oel enthalten. Das Oel hat seinen Sitz im Embryo, die übrigen Theile liefern kein Oel, während die Embryonen davon 22 % enthalten. Das völlig frische

Digitized by Google

Maisöl ist hellgelb und dicker als Baumwollensamöl; das spec. Gew. beträgt 0,917. Das Oel gehört zu den nicht trocknenden, löst sich in jedem Verhältnisse in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzin, sehr wenig in 95° Alkohol; beim Schütteln mit letzterem entsteht eine milchige Mischung, die sich beim Stehen in zwei vollständig klare Schichten scheidet. Das Oel verseift sich leicht mit Kalkwasser und bildet mit Kali und Natron weisse Seifen. Bei starkem Erhitzen stösst Maisöl sehr unangenehme, eigenthümlich riechende Dämpfe aus, wodurch eine etwaige Verfälschung von Schmalz mit demselben leicht zu erkennen ist. Mit concentrirter Schwefelsäure wird Maisöl sofort dunkel gefärbt. In Kältemischungen giebt es keinen körnigen Absatz. Es wird nur sehr langsam ranzig, hat einen milden Geschmack und schwachen maisfruchtähnlichen Geruch. (**6**, 1889. p. 503; **134**, 1889. p. 736).

Nach G. W. Kennedy eignet es sich sehr gut zur Anfertigung aller officinellen Linimente, Salben und Pflaster und kann Olivenöl vollständig ersetzen. Ueberdies ist es, seiner massenhaften Production wegen, sehr billig. (**101**, 1889. 183; **134**, 1889. p. 592; **19**, 1889. p. 900.)

Makassaröl. Das Oel von *Schleichera trijuga* besitzt nach van Itallie das spec. Gew. 0,924, den Schmelzpunkt 28, die Jodzahl 53, die Hehner'sche Zahl 91, und 6,3% Glyceringehalt. An Säuren wurden Essigsäure, Buttersäure, Oelsäure, Laurinsäure und Arachinsäure gefunden. (**14**, 1889. 506.)

K. Thümmel fand den Schmelzpunkt zu 21—22°; daneben Blausäure (0,047%) und Benzaldehyd. (**14**, 1889. 518).

Mandelöl. Die von der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins vorgeschlagene *Prüfungsmethode* beim Artikel „Oleum Amygdalarum" der Pharmakopöe stützt sich wesentlich auf die Arbeiten von W. Peters über die Prüfung der vegetabilischen festen Oele (s. Jahresber. 1888. p. 240 u. 247; auch **36**, 1889. p. 53).

Ueber das *Verhalten verschiedener Mandelölsorten gegen Kalkwasser* berichtet G. Vulpius. Die Beobachtung, dass 1 Th. Mandelöl mit 2 Th. Kalkwasser bei der einen Sorte Mandelöl ein haltbares Liniment gab, während ein anderes Oel diese Eigenschaft nicht besass, wollte Verf. benutzen, eine Prüfungsmethode für Mandelöl auszuarbeiten. Versuche mit selbst gepresstem Oele zeigten, dass aus dem Verhalten von Kalkwasser zu Mandelöl unmöglich ein Schluss auf die Reinheit desselben gezogen werden könnte. — E. Dieterich theilt mit, je älter Mandelöl sei, umso schwerer sei es verseifbar. (36, 1889. p. 602; **139**, 1889. p. 599.)

Eine Reihe von *Mandelölsorten des Handels* hat G. M. Beringer untersucht, um sich einerseits von der Güte der Handelswaare, andererseits von dem Werthe der von der Vereinigten Staaten- und deutschen Reichs-Pharmakopöe recipirten Untersuchungsmethoden zu überzeugen. Als Grenze des spec. Gewichts schlägt Verf. 0,916—0,919 vor. Bezüglich der Löslichkeit des reinen

Digitized by Google

Mandelöles in Alkohol fand Beringer, dass sich 1 Theil Oel in 4 Theilen absoluten Alkohols in der Wärme des Wasserbades löst, während von kaltem absoluten Alkohol 34 Theile zur vollständigen Lösung eines Theiles Oel erforderlich sind. Von den 12 Oelen des Handels, die Beringer neben den zwei von ihm selbst bereiteten untersuchte, entsprechen nur drei den an reines Oel zu stellenden Anforderungen; drei scheinen aus Pfirsichkernöl, vier aus einer Mischung von Sesam- und Erdnussöl, eines aus einer Mischung aus Mandelöl und Schmalzöl, eines aus reinem Erdnussöl zu bestehen. (6, 1889. No. 5; **19**, 1889. p. 661.)

Mandelöl und Sesamöl. Da das Mandelöl die Jodzahl 100, das Sesamöl 108 hat, so können die flüssigen Fettsäuren dieser beiden nicht aus Oelsäure allein bestehen. K. Hazura und A. Grüssner stellten fest, dass Mandelöl und Sesamöl neben dem Glycerid der Oelsäure noch das Glycerid der Linolsäure in ziemlich bedeutender Menge enthalten. Daraus folgt auch, dass die Annahme unrichtig ist, dass man aus dem Mandelöl die reinste Oelsäure herstellen könne. (**84**, 1889. p. 242; **19**, 1889. p. 850; **134**, 1889. p. 537 u. 642.)

Mohnöl. Ein im Mohnöl lebender *Pilz* wurde von Kirchner in trübem Mohnöl aufgefunden. Kirchner glaubt, dass der Pilz den Ustilagineen nahe steht, und belegt ihn mit dem Namen Elaeomyces Olei. Der Pilz gedeiht nur in frisch gepresstem Oel, das wahrscheinlich noch eine gewisse Menge Eiweisssubstanzen enthält. (**23**, 1888. 101; **36**, 1889. 243.)

Die *flüssige Fettsäure des Olivenöls* ist nach den Untersuchungen von K. Hazura und A. Grüssner kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus einem Gemenge von etwa 93 % Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und etwa 7 % Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. (**84**, IX. p. 244; **19**, 1889. p. 177; **134**, 1889. p. 151; **36**, 1889. p. 198.)

Olivenöl. Einen werthvollen Beitrag zur *Kenntniss des Olivenöles verschiedener Herkunft* hat Fr. Moerk geliefert. Derselbe stellte Beobachtungen an hinsichtlich des spec. Gewichts, der Reactionen mit H_2SO_4, HNO_3, $AgNO_3$ und $AuCl_3$, sowie hinsichtlich der Elaïdinreaction, der Temperatur, bei welcher sich eine nach dem Erhitzen klare Mischung von gleichen Theilen Oel und Eisessig trübte; der Jodabsorption, der Verseifungszahl der freien Säure und des Schmelzpunktes der Fettsäuren. Vergleichungsweise untersuchte Moerk auch Salatöl, eine Mischung von Erdnuss- und Sesamöl, sowie Baumwollensamenöl. Moerk fand, dass die von ihm untersuchten Olivenöle sämmtlich rein waren, dass sich jedoch das aus Kalifornien stammende Olivenöl in folgenden Punkten von europäischen Handelssorten unterschied: 1. durch ein hohes spec. Gewicht. Archbutt fand unter 89 Proben wenige, deren spec. Gewicht 0,917 überschritt; seine Zahlen schwanken zwischen 0,9136 bis 0,917. Die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten und Deutschlands hat ein spec. Gewicht von 0,915 bis 0,918 recipirt. Berücksichtigt man noch den Gehalt des kalifornischen Oeles an freier Säure, so erscheint das spec. Gewicht

um so höher, da freie Säuren dasselbe reduciren; — 2. durch intensivere Reactionen mit den Säuren; — 3. die Elaïdinreaction bedarf längerer Zeit als bei den Olivenölen europäischer Provenienz; — 4. durch höheren Gehalt an freien Säuren; — 5. durch grössere Jodabsorption, wahrscheinlich herrührend von höherem Oleïngehalt; in diesem Punkte unterscheiden sich im Allgemeinen die amerikanischen Fette von fremden Fetten, so hat z. B. amerikanisches Schweinefett eine Jodabsorption von 60—62 %, englisches dagegen von 51,5—62 %; Klima und Boden scheinen wichtige Factoren zu sein bezüglich der Zusammensetzung von Fetten und Oelen; — 6. die Fettsäuren der amerikanischen Oele sind bei + 20° C. viscide Fluida, in welchen die bei höheren Temperaturen schmelzenden Säuren suspendirt sind; die Fettsäuren der europäischen Oele sind bei + 20° C. fest; die Fettsäuren der amerikanischen Oele erscheinen mikroskopisch in Prismenform, die der europäischen Oele mehr in kugeligen Formen. — Wie aus den übersichtlich zusammengestellten Untersuchungen hervorgeht, sind bei der Prüfung von Olivenöl besonders folgende Prüfungen anzustellen: 1. die Bestimmung des spec. Gewichts, 2. die Elaïdinreaction, 3. Jodabsorption, 4. Bestimmung des Schmelzpunktes der fetten Säuren. Die Resultate dieser 4 Bestimmungen lassen in den meisten Fällen zweifellos erkennen, ob ein Oel verfälscht ist, und lassen Schlüsse ziehen auf die Natur des Verfälschungsmittels. (**6**, 1889. 226; **19**, 1889. p. 618; **36**, 1889. p. 507; **134**, 1889. p. 388.)

Die von Hirschsohn (s. Jahresber. 1888. p. 256; auch **19**, 1889. p. 32) *angegebene Reaction auf Baumwollensamenöl* (Lösung von 1 Th. Goldchlorid und 200 Th. Chloroform) hat F. **Moerk** nachgeprüft und gefunden, dass die nämliche Reaction auch dem Arachis-, Behen-, Mohn-, Sesam- und Wallnusskernöl zukommt*). Verf. prüfte die nämlichen Oele gleichzeitig nach Hehner's Methode, welche auf der Veränderung beruht, welche 1 Vol. des Oeles mit ½ Vol. Hehner's Reagens (aus 1 g Silbernitrat, 200 cc Alkohol, 40 cc Aether in 0,1 g Salpetersäure) unter 15 Minuten währender Erwärmung im siedenden Wasserbade erleiden. Indessen waren die hierbei auftretenden Veränderungen bezw. Färbungen noch weniger geeignet, bestimmte Schlüsse auf die Natur eines Oeles zuzulassen. (**6**, 1889. p. 65; **134**, 1889. p. 167; **19**, 1889. p. 521.)

Die *Elaïdinprobe* ist nach E. Dieterich neben Feststellung der Jodzahl das beachtenswertheste Hülfsmittel zur qualitativen Prüfung des Mandelöls, des Arachisöls, besonders aber des Olivenöls, auf Verfälschungen mit fremden Oelen. Die Probe gestattet, ausser der Elaïdinreaction auch eine Farbenreaction zu

*) Wie der Ph. Centralh. mitgetheilt worden ist, soll die Hirschsohn'sche Probe dennoch zuverlässig sein. (**36**, 1889. p. 242.) — Auch nach E. Dieterich sind die Angaben Hirschsohn's richtig. Die geringen Färbungen, welche einige Oele ebenfalls erleiden, sind wohl zu unterscheiden von der Rothfärbung des Baumwollensamenöls. (**61**, 1889. p. 106.)

beobachten, da sich eine Menge Oele durch Salpetersäure gelb bis roth färben und hiervon nur die vorhergenannten drei Oele eine Ausnahme machen. Um gleichmässige Ergebnisse zu erzielen, ist es jedoch erforderlich, immer in bestimmten Gewichts- oder Volumverhältnissen zu arbeiten; Dieterich empfiehlt, 3 cc des zu untersuchenden Oeles, 2 cc Salpetersäure von 1,185 spec. Gewicht und 0,5 g Kupferspähne in eine Probirröhre von 2 cm Durchmesser zu bringen und nun sich selbst zu überlassen. Diese Mischung hat vor der Anwendung der rauchenden Salpetersäure den Vorzug, weil letztere eine sehr ungleichmässige Zusammensetzung hat. (d. **19**, 1889. p. 414.)

Ueber *Palmkernöl* macht E. Valenta folgende Angaben: Der Schmelzpunkt des Palmöls wurde bisher zu 25—26° angenommen, die Dichte zu 0,952 bei 15° C. angegeben, doch wechselt der Schmelzpunkt je nach Alter und Herkunft der Oele bedeutend, so dass Oele vorkommen, welche bei 23° und solche, welche bei 28° schmelzen. Schmelzpunkt der freien Fettsäuren 25—28,5°, Verseifungszahl 258—265, Jodzahl 10,3—17,5. Das Fettsäuregemisch erwies sich zusammengesetzt aus: Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure in ziemlich schwankenden relativen Verhältnissen. Den Hauptantheil bildet, ähnlich wie beim Cocosnussöl, die Laurinsäure. (**124**, 1889. p. 334; **134**, 1889. p. 465.)

Ricinusöl. M. Conroy konnte *Verfälschungen des Ricinusöls mit Cocosöl* (20—30 %) und mit *Baumwollsamenöl* nachweisen. Am besten erkennt man nach Conroy verfälschtes Ricinusöl an dem Verhalten gegen Petroläther. Eine Mischung gleicher Theile echten Ricinusöls und Petroläthers wird niemals klar und scheidet beim Stehen eine Schicht Petroläther ab; dagegen entsteht eine vollkommen klare Lösung, selbst wenn nur 5 % eines anderen Oeles beigemengt sind. Es ist dabei gleichgültig, ob man Baumwollsamenöl oder Cocosöl nimmt. Ersteres Oel weist Conroy auch durch die Silbernitratprobe nach. In einem trocknen Reagircylinder wird das Oel mit dem zehnten Theile seines Gewichtes mit einer aus 5,0 Argent. nitr., 1,0 Acid. nitric. in 100,0 Spirit. (0,838 spec. Gew.) bestehenden Lösung gemischt und 5 Minuten im Wasserbade erwärmt. Reines Ricinusöl nimmt dabei nur eine ganz schwach gelbliche Farbe an, während mit Baumwollsamenöl verfälschtes Oel tief roth erscheint. (**91**, 1889. p. 385; **134**, 1889. p. 731 u. 783.)

Ueber eine *Verfälschung des Ricinusöls mittels Harzöl* berichtet H. Gilbert. Das betreffende Ricinusöl hielt die sämmtlichen Proben der Pharm. Germ., erschien auch in Bezug auf Consistenz und Farbe unverdächtig, doch waren Geruch und Geschmack von echtem Oel abweichend, ebenso auch die Verseifungszahl, welche mit 180—181,5 angegeben wird, bei dem vorliegenden Oel aber zu 126 gefunden wurde. Durch Verseifen des Oels mit Natronlauge, Ausschütteln der wässerigen Seifenlösung mit Aether und Abdestilliren des letzteren verblieb ein

öliger Rückstand, welcher alle Eigenschaften des Harzöls zeigte. Es konnte so in dem fraglichen Ricinusöl ein Gehalt von 19% Harzöl festgestellt werden. Bei der Untersuchung wurde noch das Verhalten von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,31 gegen Ricinusöl und Harzöl geprüft. Es ergab sich, das reines Ricinusöl beim Schütteln mit gleichen Theilen Salpetersäure schwach gebräunt wird, während die Salpetersäure farblos bleibt, dagegen erscheint Harzöl nach kurzem Zusammenschütteln mit Salpetersäure fast schwarz und letztere gelbbraun. Das mit Harzöl verfälschte Ricinusöl zeigte bei der gleichen Behandlung mit Salpetersäure die Farbenerscheinungen des Harzöls, aber in einem der Verdünnung entsprechenden Grade. (**38**, 1889. p. 1428; **36**, 1889. p. 745; **134**, 1889. p. 666; **19**, 1889. p. 1093.)

Schweinefett. Ueber den *Nachweis von Baumwollensamenöl* im Schweineschmalz nach G. Ambühl s. Jahresber. 1888. p. 244 und 258; auch **19**, 1889. p. 36. — Ueber den Nachweis von Baumwollensamenöl im amerikanischen Schweineschmalz berichten W. Bishop und L. Ingé, dass die Bechi'sche Silbernitratreaction energisch mit frischerem, weniger stark mit älterem Oele eintritt, während bei der Labiché'schen Reaction mit Bleiacetat und Ammoniak (s. Jahresber. 1888. p. 256) das umgekehrte Verhältniss obwaltet. Auf die Erwärmung mit Schwefelsäure dagegen ist das Alter des Oels ohne Einfluss. Verfasser glauben, dass sich auf diese Methoden keine quantitative Bestimmung gründen lasse. (durch **32**, 1888. p. 1514.)

Deiss zieht die *Methode von Labiché* der von Bechi vor. (**96**, 1889. 3. 28.) — Ed. Ritsert fand von 15 Proben Schweineschmalz 11 mit Baumwollensamenöl verfälscht. Unter den zum Nachweis von Baumwollsamenöl empfohlenen Methoden fand Verfasser die mit alkoholischem Silbernitrat für Adeps besonders empfehlenswerth und er schlägt vor, die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Prüfung von Adeps in folgender Weise zu vervollständigen: „Mit dem gleichen Volumen einer 2%igen alkoholischen Silbernitratlösung 5—8 Minuten gekocht, muss es vollständig klar und farblos bleiben." Ist Baumwollsamenöl vorhanden, so tritt je nach der Menge desselben eine gelbe, graugrüne oder braune Färbung ein; sind schleimige Substanzen vorhanden, so wird die Silberlösung ebenfalls reducirt, und ist Kochsalz zugemischt, so entsteht der käsige Niederschlag von Chlorsilber. Die zu verwendende Silberlösung muss mit 0,5%iger Salpetersäure angesäuert sein. (**134**, 1889. p. 73; **19**, 1889. p. 233; **36**, 1889. p. 290.)

Nach Ansicht von A. Bujard und J. Waldbauer, welche ihre Erfahrungen über den Nachweis einer Verfälschung von amerikanischem Schweineschmalz mit Baumwollsamenöl veröffentlichen, giebt sowohl die Bechi-Hehner'sche Silbernitratprobe wie auch die Labiché'sche Methode mit Bleiacetat und Ammoniak Aufschluss über eine vorliegende Verfälschung. Die Maumené'sche Reaction, beruhend auf Temperaturerhöhung beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure, ist als Hülfsmethode zum quali-

Digitized by Google

tativen Nachweis anwendbar, dagegen unbrauchbar zur quantitativen Bestimmung. Gute Resultate giebt hier die Hübl'sche Jodadditionsmethode. Verfasser fanden als Jodzahl für unverfälschtes amerikanisches Schmalz 61 und 62, für Baumwollsamenöl 105,3 und 111, welche Zahlen mit den von E. Williams und E. W. T. Jones gefundenen nahezu übereinstimmen. Selbstausgelassenes Schmalz verbrauchte 56 % Jod. Der Gehalt an Baumwollsamenöl kann nach der von Jones angegebenen Formel $100 \left(\frac{\text{absorb. Jod} - 60}{45}\right)$ berechnet werden, worin 45 die Differenz zwischen der Jodzahl des Baumwollsamenöls (105) und der des amerikanischen Schweinefettes (60) ist. Auch diese Methode ist jedoch unbrauchbar, wenn dem Schmalz Rindsstearin zugesetzt ist, dessen Jodzahl 21 ist, so dass trotz der Verfälschung Zahlen gefunden werden können, welche nicht viel höher sind als die Jodzahl des Schmalzes. Von 42 vom Verfasser untersuchten Proben erwiesen sich 34 als verfälscht, indem der Jodverbrauch schwankte zwischen 67 und 84 %, was 19—53 % Baumwollsamenöl ergiebt. (**126**, 1889. p. 119; **19**, 1889. p. 330; **134**, 1889. p. 176; **36**, 1889. p. 198.)

Moerk giebt an, dass auch Arachis-, Behen-, Mohn-, Sesam- und Wallnusskernöl die *Hirschsohn'sche Goldlösung* und das *Bechi'sche Reagens* reduciren. (**6**, 1889. p. 65.)

Ueber die Ausführung der *Bechi'schen Silbernitratreaction* in der von Milliau angegebenen Modification siehe Jahresber. 1888. p. 256; auch **134**, 1889. p. 347.

Pattinson giebt ein ähnliches Verfahren: 40 Tropfen geschmolzenen Schmalzes werden in 10 cc Aether gelöst und dann 2 cc einer alkoholischen Silbernitratlösung 1:100 hinzugefügt. Nach 5—6stündigem Stehen unter Lichtabschluss ist das Silber reducirt und die Lösung hat eine braune Färbung angenommen. Nach dieser Methode können 5 % Baumwollsamenöl im Schweineschmalz erkannt werden. (**134**, 1889. p. 347.)

Leone benutzt saure alkoholische Silbernitratlösung. Bringt man einige Kubikcentimeter des verdächtigen Schmalzes in ein Proberöhrchen und setzt einige Kubikcentimeter der Lösung zu, so bildet sich bei 5—6 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade in dem verfälschten Schmalz an der Grenze der beiden Schichten ein gelbbrauner Ring, der im echten Schmalz nicht entsteht. Schon bei einem Gehalte von 5 % Oel ist die Reaction sehr deutlich. Die Silbernitratlösung wird mit 1 % Silbernitrat und 1/2 % Salpetersäure dargestellt und kann auch in gleicher Weise zur Entdeckung der Verfälschung von Olivenöl benutzt werden. (**57**, XIX. p. 253; **134**, 1889 p. 594.)

J. A. Wilson hat gefunden, dass ein 14 und 16 Monate altes Baumwollensamenöl weder für sich, noch wenn mit Schweinefett gemischt, die Silbernitratprobe bestand. Er wendet sich daher mit Recht gegen die von verschiedenen Seiten als charakteristisch für das genannte Oel angenommene Silbernitratreaktion, da

Digitized by Google

dieselbe, wenn eintretend, zwar den Beweis für Anwesenheit von Baumwollensamenöl erbringt, aber wenn ausbleibend, durchaus nicht die Abwesenheit des Oeles beweist. Wilson studierte ferner die Expansion geschmolzenen Schweinefettes, wenn dasselbe auf warmes Wasser von 100 ° F. getropft wird. Reines Fett soll sich nach seinen Versuchen auf Wasser nicht ausbreiten, Rinds- oder Hammelfett dagegen theilt sich in zahllose kleine Tröpfchen, welche rapide Rotationen auf der Wasseroberfläche ausführen. — Wilson prüfte ferner die Maxima und Minima der Jodabsorption verschiedener Fette und Oele; die gefundenen Daten werden durch die folgende Tabelle veranschaulicht:

Bezeichnung des Fettes oder Oeles.	Maximum der Absorption. %	Minimum der Absorption. %
Baumwollensamenöl	110,11	106,00
Leinöl	149,10	148,07
Rapsöl	102,76	100,43
Ricinusöl	83,40	—
Palmöl	52,40	51,01
Olivenöl	84,00	78,50
Klauenfett	70,70	70,00
Cocosöl	9,35	8,97
Schweinefett	60,00	57,10
Rindsfett	44,00	43,26
Hammelfett	46,19	45,18
Knochenfett	49,58	46,27
Talg	41,98	40,01

(**6**, 1889. No. 4. p. 195; **19**, 1889. p. 610.)

E. Dieterich erhielt bei zahlreichen *Schmalzuntersuchungen* ein spec. Gew. zwischen 0,894 und 0,897, Schmelzpunkt 38—44 °, Säurezahl 0,3—2,8 und die Jodzahl 49,9 - 63,8. (**61**, 1889. 14.)

Th. S. Gladding hat eine Anzahl reiner und gefälschter Schmalzproben, sowie Verfälschungsmaterial (Baumwollensamenöl) untersucht und glaubt in dem Erstarrungspunkt der Fettsäuren, in der Jodzahl, sowie in der Bechi'schen Probe gute Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu finden. Die übrigen Methoden geben weniger gute Resultate. Den Erstarrungspunkt der Fettsäuren fand Gladding bei Schmalz zu 36—41, Baumwollensamenöl zu 33; die Jodzahl bei Schmalz zu 65—68, Rinderfett zu 43, Baumwollensamenöl zu 108. Eine Anzahl von käuflichen Schweinefettproben gab folgende Zahlen:

	1	2	3	4
Erstarrungspunkt	36	39	36	36
Jodzahl	68	58	76	75
Bechi's Probe	negativ	negativ	Schwärzung	Schwärzung

No. 3 und 4 sind mit Cottonöl gefälscht. (Analyst 1889. p. 32; **36**, 1889. p. 458; **134**, 1889. 347.)

Digitized by Google

Quantitativer Nachweis von Verfälschungen des Schweinefettes von Wiley. Von den verschiedenen Methoden zum Nachweis des Baumwollensamenöls, wie specifisches Gewicht, Refractionsindex, Schmelzpunkt, Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure und Jodzahl, scheinen nach dem Verfasser die beiden letzten die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale abzugeben. (Analyst 1889. p. 73; **36**, 1889. p. 505.)

In einem Schmalz, welches etwa 5 % *Stärkemehl* enthielt, fand O. Schweissinger Pilzfäden und Bakterien. (**36**, 1889. p. 356.)

Sesamöl. Nach Hazura und Grüssner enthält das Oel von ungesättigten Säuren Leinölsäure und Oelsäure. (**84**, 1889. 247.)

Wird *Sesamöl* einige Tage der Luft und dem Lichte ausgesetzt und dann mit dem 1,5fachen Volum Salzsäure von 22° B. geschüttelt, so färbt sich nach Bishop die Säure blau bezw. grün. (**75**, 1889. II. 244.)

Sebum. Bei Untersuchung verschiedener Talgsorten erhielt E. Dieterich die folgenden Zahlen:

Sebum	Spec. Gew. bei 91°	Schmelzpunkt	Säurezahl	Jodzahl
bovinum	0,895	47°	1,1	35,7
	0,895	47°	1,1	36,9
ovile	0,894	49°	1,9	35,5
	0,896	48,5°	1,4	36,1
	0,892	48,0°	1,4	35,3
	0,894	47,0°	1,1	36,9
	0,894	48,0°	5,0	35,5
	0,896	48,0°	1,4	34,8
	0,895	48,0°	1,7	34,8
	0,895	48,0°	1,7	37,7
	0,894	49,0°	1,1	36,0

(**61**, 1889. 112.)

Das *Sonnenblumenöl* besteht nach K. Hazura wesentlich aus den Glyceriden der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, welche letztere aber nur in geringer Menge vorhanden ist. (**84**, 1889. p. 190; **134**, 1889. p. 537; **19**, 1889. p. 654.)

Ucuhubafett. Nach Valenta enthält das Fett 93,4 % Fettsäuren, darunter 8,8 % im freien Zustande. 90 % bestehen aus Myristinsäure, 10 % aus Oelsäure. (**126**, 1889. 3.)

Ungnadiaöl. Nach C. Schädler besteht das Oel aus 78 % Oleïn und 22 % Palmitin und Stearin.

Wachs. Mit *Schwefelsäure gebleichtes Wachs* hat H. Röttger untersucht und entgegen der Ansicht von Buchner mit E. Dieterich (s. Jahresber. 1888. p. 245 u. 246) gefunden, dass das Bleichen von Wachs auf die Säure, Verseifungs- und Verhältniss-

Digitized by Google

zahl kaum einen Einfluss hat, dass mithin jedes Wachs ungebleicht oder gebleicht, welches den festgestellten Durchschnittszahlen nicht entspricht, als verfälscht zu betrachten ist. (**38**, 1889. No. 83; **134**, 1889. p. 652.)

Ueber *Wachs in Pulverform* (zu Pillenmassen) s. Galenische Präparate (Pilulae).

Bei 6 *Untersuchungen von weissem Wachs* und 67 *Untersuchungen von gelbem Wachs* erhielt E. Dieterich die folgenden Zahlen:

	Weisses Wachs	Gelbes Wachs
Spec. Gew. bei 15° C.	0,964—0,966	0,962—0,966
Säurezahl	18,6	16,8—20,6
Esterzahl	71,8—72,8	71,8—75,6
Verseifungszahl	90,4—91,4	87,8—96,2.

(**61**, 1889. 21.)

Leichtes *Verfahren, Ceresin, Ozokerit und Paraffin im Bienenwachse nachzuweisen;* von H. Hager. (**36**, 1889. p. 565.)

Ueber *Seifen.* E. Geissler untersuchte eine Anzahl Proben medicinischer Seifen des Handels, im Vergleich mit solchen, welche er selbst dargestellt hatte, auf ihren Gehalt an freiem bezw. als Carbonat vorhandenem Alkali und auf den Gehalt an fettsaurem Alkali, bei den Schmierseifen ausserdem auf den Wassergehalt. Die Alkalität betrug in cc H_2SO_4 $^1/_{1000}$ bei Sapo medicatus: I. 0,6; II. 2,1; III. 1,3; IV. 2,0; V. 2,0; eigene 2,2; — bei Sapo venetus: I. 0,2; II. 1,2; III. 0,2; IV. 0,4; V. 0,0; — bei Sapo kalinus: I. 11,2; II. 8,2; III. 7,4; IV. 2,5; V. 3,2; eigene 0,85. — Gebundene Fettsäuren in cc H_2SO_4 $^1/_{1000}$ bei Sapo medicatus: I. 30,7; II. 29,3; III. 30,2; IV. 29,2; V. 29,4; eigene 30,8; — bei Sapo venetus: I. 22,5; II. 29,7; III. 24,6; IV. 28,6; V. 27,9; — bei Sapo kalinus: I. 14,8; II. 15,0; III. 15,9; IV. 15,4; V. 15,3; eigene 21,6. — Wasser in Procenten bei Sapo kalinus: I. 37,5; II. 35,6; III. 34,5; IV. 42,0; V. 40,0; eigene 17,5. — Hiernach entsprechen die verschiedenen Sorten Sapo medicatus des Handels im Allgemeinen dem Präparate, das man bei sorgfältiger Selbstdarstellung nach der Pharmakopöe erhält, neutral sind dieselben aber durchaus nicht, sie werden in dieser Hinsicht von den Oelseifen des Handels weit übertroffen. Die Kaliseifen des Handels, und zwar die ausdrücklich mit Sapo kalin. Pharm. Germ. II. bezeichneten, enthalten dagegen wechselnde Mengen von Wasser, freiem Alkali und fettsaurem Alkali und dabei von den erstgenannten beiden weit mehr, von dem fettsauren Alkali weit weniger, als Kaliseife, welche nach der Vorschrift der Pharmakopöe gearbeitet ist. Die ersteren Seifen sind sämmtlich mit einem Ueberschuss von Kalilauge hergestellt — um den Zusatz von Alkohol zu sparen — und nicht weit genug eingedampft worden. Es ist dies für die medicinische Verwendung solcher

Digitized by Google

Seifen, besonders wenn dieselben als Salbenvehikel gebraucht werden, gewiss nicht gleichgültig. Zur Erlangung gleichmässig zusammengesetzter Seifen wird es sich empfehlen, den — möglichst geringen — Gehalt an freiem Alkali und den Gehalt an Wasser, welche innerhalb gewisser Grenzen noch zulässig sind, vorzuschreiben. Da es kaum möglich ist, bei der Bereitung der Seifen einen Ueberschuss von freiem Alkali zu vermeiden, so muss dieses nachträglich entfernt werden. Hierzu ist Aussalzen nicht nöthig. Es genügt, den Gehalt an freiem Alkali durch Titriren einer Probe zu ermitteln, dann zu der Gesammtmasse der Seife die zur vollständigen oder annähernden Neutralisation hiernach berechnete Menge einer Säure (Salzsäure) von bekanntem Gehalt hinzuzufügen und noch eine Zeit lang zu erhitzen. Nach diesem Verfahren ist es möglich, sowohl neutrale Seifen, als solche mit bestimmtem Gehalt an freiem Alkali oder an freien Fettsäuren herzustellen. Die fertige Seife wird dann ebenso auf ihre Neutralisation bezw. ihren Gehalt zu prüfen sein. Es haftet der Titration in spirituöser Lösung allerdings ein Uebelstand an: man findet bei diesem Verfahren nur, wie die Seife ist, wenn Säuren und Basen sich vereinigt haben, nicht aber, ob beide in der untersuchten Seife auch wirklich schon vollständig vereinigt sind. Es kann eine Seife in wässeriger Lösung auf Phenolphtaleïn alkalisch, in spirituöser dagegen sauer reagiren (die Verwendung von neutralem Spiritus ist selbstverständlich), es rührt dies daher, dass in der spirituösen Lösung die Verseifung der letzten Antheile unverbundener Säuren und Basen sofort vor sich geht, in wässeriger dagegen nicht. Da freie Säure und freies Alkali in Seifen mit niederem Wassergehalt, weil diese längere Zeit erhitzt und eingedampft wurden, aber doch nur selten und in geringen Mengen vorhanden sein werden, so kann die Prüfung in spirituöser Lösung trotzdem wohl empfohlen werden. Für die qualitative Prüfung kann das Verhalten der Seifen gegen Phenolphtaleïn in wässeriger Lösung deshalb kaum benutzt werden, weil diese Prüfung zu scharf ist. Seifen, deren Alkalität bei Verwendung von 10 g = 0,1 cc Normalsäure beträgt, röthen Phenolphtaleïn sehr deutlich (Lackmus wird auch durch saure Seifen gebläut). Die Sublimatprobe in der Weise, wie sie unsere jetzige Pharmakopöe vorschreibt, lässt nur ganz stark alkalische Seifen erkennen, das mitfallende weisse fettsaure Quecksilber verdeckt die Farbe. Die Sublimatprobe giebt aber recht leidliche Resultate, wenn man sie mit Seife in Substanz und Sublimatlösung ausführt. Gepulverte Seife übergiesst man im Reagensglase ohne Weiteres mit einigen Tropfen Sublimatlösung, hierbei färbte sich z. B. Sapo medicat. I (0,6 cc $^1/_{1000}$) deutlich rosa. Feste Seifen schneidet man in Streifen und übergiesst sie mit Sublimatlösung. An den Rändern der Streifen zeigen sich bald und deutlich Rosafärbungen. Neutrale sowie saure Seifen verändert Sublimat in Bezug auf die Farbe nicht, gleichgültig, ob man dieselben in Lösung oder in Substanz zusetzt. Sie schwärzen sich auch nach längerer Zeit mit demselben nicht,

Digitized by Google

mindestens ist dies nicht bei Proben geschehen, welche nun über 3 Monate alt sind. Solche Seifen dagegen, welche auch nur so wenig freies Alkali enthalten, dass sie beim Zusammenreiben mit 2 % Sublimat nur eine ganz schwache Rosafärbung annehmen, schwärzen sich nach Tagen oder Wochen, erst weniger, dann mehr. Solche Seifen, welche sich mit Sublimat nicht röthen bezw. schwärzen, wirken antiseptisch, die anderen dagegen nicht. Dieselbe Wirkung wie die feste Sublimatseife zeigt auch die Sublimat-Schmierseife, weshalb dieselbe vollste Beachtung als Desinfectionsmittel verdient, um so mehr, als sie billig ist und ihrer Form und ihres Geschmackes wegen wohl kaum zu missbräuchlicher Verwendung Anlass geben dürfte. (**36**, 1889. p. 671; **19**, 1889. p. 1095; **134**, 1889. p. 584.)

Ueber *neutrale und saure Seifen als Waschmittel* von E. Geissler. Derselbe empfiehlt, feine Seifen und solche, welche — wie im Untersuchungszimmer des Arztes — zu sehr häufigen Waschungen benutzt werden, neutral oder selbst schwach sauer herzustellen. Es ist zwar die Ansicht weit verbreitet, dass Seifen, welche freie Fettsäuren enthalten, rasch ranzig werden; dies trifft aber wahrscheinlich nur dann zu, wenn dieselben gleichzeitig viel Wasser enthalten. (**36**, 1889. p. 690.)

Die *Bestimmung der freien Fettsäure und des freien Alkalis in Seifen* nimmt E. Dieterich in folgender Weise vor: 1 g der Seife löst man, je nach der Art der Seife in 20 bis 50 g Wasser, versetzt die Lösung mit soviel Chlornatrium, dass ein kleiner Rest des letzteren ungelöst bleibt, filtrirt die ausgesalzene Seife, wäscht mit etwas gesättigter Chlornatriumlösung nach, löst den Filterrückstand in Wasser, salzt die Seife nochmals in derselben Weise aus und bestimmt in den beiden vereinigten Filtraten durch Filtration mit $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator das freie Alkali. Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in 30 cc absoluten Alkohols durch Erhitzen im Wasserbade, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung, bestimmt durch Titration mit $^1/_{100}$ N.-Kalilauge die freie Säure und berechnet dieselbe als Oelsäure. Da der Alkohol absolutus immer geringe Mengen Phenolphtaleïnlösung entfärbender Substanz enthält, so bestimmt man in besonderer Probe diejenige Menge $^1/_{100}$ N.-Kalilauge, welche jene 30 cc Alkohols zur Röthung der Phenolphtaleïnlösung erfordern, und zieht dieselben von denen der ersten Bestimmung ab. (durch **36**, 1889. p. 240.)

E. Dieterich fand bei Untersuchung zahlreicher Seifen auf freies Alkali und freie Fettsäuren folgende Werthe:

Digitized by Google

Sapo	Freies Alkali in Procenten	Freie Fettsäure als Oelsäure berechnet in Procenten
kalinus ad. Spiritus sap.	0,22—1,40	0,00—1,12
medicatus	0,33—1,10	0,28—2,20
oleïnicus	0,28—1,68	0,28—2,20
stearinicus	0,28 - 0,78	0,00—1,40

(**61**, 1889. 110.)

Bei *Bestimmung des freien Alkali* nach dem Aussalzverfahren von Dieterich und nach Geissler (s. oben) erhielt E. Dieterich folgende Werthe:

Sapo	Nach dem Aussalzverfahren		Nach Geissler
	% Freie Fettsäuren	% Gesammtalkali	% Gesammtalkali
medicatus	1,41	1,56	1,34
oleïnicus	1,69	1,00	0,61
kalinus Ph. G.	1,12	1,62	1,34
kalinus venal.	1,12	1,68	1,40

Nach Dieterich ist auf Grund neuer Controllversuche kein Grund vorhanden, das genauere Bestimmungsverfahren mittelst Aussalzens zu verlassen. (**61**, 1889. 111.)

Sapo venetus pulver. fand G. Kottmayer mit 14,5 Stärkemehl, 17,4 Kalk und 43,8 % Kalkseife verfälscht. (**91**, 1889. p. 601; **36**, 1889. p. 695.)

Sapo kalinus. Nach A. Kremel soll der Wassergehalt der Kaliseife, durch anhaltendes Trocknen bei 100° C. bestimmt, nicht über 40 % betragen. Zwei Sorten Kaliseife, die sich zum medicinischen Gebrauch sehr gut eigneten, zeigten nach demselben Verfasser folgende Zusammensetzung: Fettsäuren 46,30 bezw. 47,00; freies Alkali 1,4 bezw. 1,6; Asche 15,3 bezw. 16,5; Wasser 38,00 bezw. 35,00. Die Asche bestand aus 94,7 bezw. 95,4 Kaliumcarbonat und 3,3 bezw. 4,5 fremden Substanzen. (**91**, 1889. p. 106; **36**, 1889. p. 148.)

Ueber *natürliche mineralische Seife* von Nevada, Wyoming und Dakota siehe die Mittheilungen in **91**, 1889. No. 824; **36**, 1889. p. 462; **134**, 1889. p. 325.

Ueber durch *Salicylsäure angesäuerte Seifen* von Eichhoff s. **134**, 1889. 548.

Digitized by Google

i. Kohlehydrate.

Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. Emil Fischer und J. Tafel erhielten sowohl aus Akroleïnbromid wie aus Glycerose durch die Einwirkung von Baryt bezw. Alkalien zwei Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$. Der eine von ihnen näher untersuchte Zucker wurde α-Acrose genannt; derselbe krystallisirte zwar bislang nicht, war aber gährungsfähig und ist somit der erste synthetisch dargestellte Zucker. (**24**, 1889. p. 97; **134**, 1889. p. 207; **19**, 1889. p. 274.)

Zur *Kenntniss der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Kohlehydrate und organische Säuren.* C. Wurster hat beobachtet, dass die Oxalsäure bei Zimmertemperatur durch Wasserstoffsuperoxyd unter Entwickelung von Kohlensäure, wenn auch langsam, oxydirt wird, schnell vollzieht sich der Zerfall bei 37 °; ebenso rasch zersetzen sich Ameisensäure, Citronensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure und andere. Der Rohrzucker wird zunächst invertirt, dann aber wie Traubenzucker unter Kohlensäure-Entwickelung oxydirt; es geschieht dies jedoch weniger schnell wie bei den Säuren. Stärke und Cellulose werden bei niedriger Temperatur durch Wasserstoffsuperoxyd kaum, dagegen bei Siedehitze in alkalischer oder saurer Lösung, unter Bildung von Dextrin und Traubenzucker, schnell verändert. Die geschilderten Wirkungen sollen, nach dem Verfasser, auch in der lebenden Pflanze hervorgebracht werden können. Derselbe erklärt die Bildung von Kohlensäure in der Pflanze durch Oxydationswirkungen des H_2O_2 und ist der Ansicht, dass auch die Ausscheidung von Sauerstoff zum Theil davon herrühre. (Centralbl. f. Physiol. 1, p. 33; **19**, 1889. p. 561.)

Gährungsversuche mit verschiedenen Zuckerarten stellten W. E. Stone und B. Tollens an. Dextrose und Lävulose sind bekanntlich leicht vergährbar, wohingegen die Angaben über Galaktose sich widersprechen und Sorbin (Sorbose) meist als nicht gährungsfähig beschrieben wird. Verfasser fanden, dass die Galaktose mit Bierhefe und Nährlösung annähernd ebenso vollständig vergährt wie Dextrose, wenn auch langsamer. Auch Sorbose gährt mit gewöhnlicher Bierhefe, wenn auch langsamer und weniger vollständig. Arabinose gährt mit Bierhefe und Nährlösung sehr langsam und unvollständig. Milchzucker hat noch schwächere Gährung als Arabinose. Nach ihrer grösseren oder geringeren Gährungsfähigkeit folgen sich: Dextrose, Lävulose, Galaktose, Sorbose (Arabinose, Milchzucker). (**7**, 1889. **249**, S. 257; **19**, 1889. p. 277; **134**, 1889. p. 235.)

Einwirkung von Borax auf mehratomige Alkohole und Phenole. Nach A. Lambert nehmen alle primären mehratomigen Alkohole (Aethylenglycol, Arabit, Arabinose, Dulcit, Mannitan, Glycerin, Erythrit, Glycose, Dextrose, Lävulose, Galaktose) und Phenole (Brenzcatechin — nicht Resorcin und Hydrochinon —, Pyrogallol, sowie gallussaure und gerbsaure Salze) auf Zusatz von

Digitized by Google

Borax (oder einem Borat) saure Reaction an. Inosit, Quercit, die nach Maquenne ringförmig gebundene Kohlenstoffatome enthalten, sowie die Polyglycoside (Saccharose und Lactose) geben diese Reaction nicht. (**75**, 1889. T. 20. p. 59; **19**, 1889. p. 948; **36**, 1889. p. 712.)

Beiträge zur *Kenntniss der schleimigen Gährung* hat E. Kramer geliefert. Die schleimige Gährung wird durch mindestens 3 specifische, von einander gänzlich verschiedene Bakterien verursacht. Der Schleim ist kein Gummi, sondern ein Kohlehydrat der Formel $C_6H_{10}O_5$ und dürfte als metamorphosirte Cellulose anzusprechen sein. Derselbe wird durch Alkohol aus den zähen Flüssigkeiten herausgefällt. Er stellt eine weisse, amorphe, fadenziehende Substanz dar, die sich in Wasser nicht löst, sondern nur quillt. Mit Jod wird er nicht gefärbt; von Alkalien wird er unter Gelbfärbung gelöst und geht mit denselben chemische Verbindungen ein, welche von Alkohol als weisser, feinschuppiger Niederschlag gefällt werden. (**84**, 1889. p. 467; **19**, 1889. p. 1037.)

Arabinose $C_5H_{10}O_5$ giebt nach Tollens und Stone keine Laevulinsäure, ist daher kein Kohlehydrat, sondern steht dieser nur nahe. (**7**, 249. p. 228; **134**, 1889. p. 234.)

Zur Kenntniss der *chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen*. Nach E. Schulze enthalten die betreffenden Zellmembranen der Pflanzen neben derjenigen Substanz, die bisher als Cellulose bezeichnet wurde, noch mehrere andere Kohlehydrate. Schulze schlägt vor, den Namen Cellulose nur für den in verdünnten Säuren unlöslichen, in Kupferoxydammoniak löslichen Bestandtheil der Zellhäute zu gebrauchen, die anderen in den Zellhäuten enthaltenen Kohlehydrate aber anders zu benennen. Die letzteren unterscheiden sich von der Cellulose (im obigen Sinne) dadurch, dass sie weit leichter durch Säuren in Zucker übergeführt werden, und dass sie in Kupferoxydammoniak sich nicht lösen. Während die Cellulose (wenigstens die Baumwoll-Cellulose) bei der Verzuckerung nur Dextrose liefert, gehen jene anderen Kohlehydrate in andere Zuckerarten (Galaktose, Arabinose, Seminose) über. (**24**, 1889. p. 1192; **134**, 1889. p. 365 u. 382; **36**, 1889. p. 505; **19**, 1889. p. 656.)

Ueber *lösliche kolloide Cellulose* hat Ch. Guignet interessante Versuche angestellt. Die mitgetheilten Eigenschaften der kolloiden Cellulose lassen es erklärlich erscheinen, weshalb zuweilen bei der Fabrikation des Pergamentpapiers Produkte erhalten werden, welche an siedendes Wasser lösliche Antheile abgeben, ohne Zweifel derartig modificirte Cellulose. (**43**, 1889. p. 1258; **38**, 1889. Rep. p 194; **134**, 1889. p. 489.)

Beim *Erhitzen von Baumwollcellulose mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid* erhält man nach C. F. Cross und G. T. Bevan wahrscheinlich ein Pentacetylderivat der Cellulose. Die Verbindung ist sehr beständig und wird aus ihrer Lösung durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure unverändert gefällt;

es verhält sich mithin der Cellulosesauerstoff wie Hydroxylsauerstoff. (d. **134**, 1889. p. 784.)

Dextrose in krystallisirtem Zustande hat R. W. Bauer durch Invertiren von Laminariaschleim mittelst verdünnter Schwefelsäure in nicht unbeträchtlichen Mengen gewonnen. (**24**, 1889. p. 618; **134**, 1889. p. 304.)

Durch die *Darstellung von Pentacetyldextrose* konnten E. Erwig und W. Koenigs einen ferneren directen Beweis erbringen für die Fünfatomigkeit des Traubenzuckers bezw. für die Anwesenheit von fünf Hydoxylgruppen in demselben. (**24**, 1889. p. 1464; **19**, 1889. p. 754.)

Ueber die *Bildung von Zuckersäure als Reaction auf Dextrose* berichten R. Gans und B. Tollens. Früher begnügte man sich, wenn eine pflanzliche Substanz direct oder nach dem Erwärmen mit etwas verdünnter Säure Fehling'sche Lösung reducirte, mit dem Ausspruche, dass „Traubenzucker" vorhanden bezw. entstanden sei. Jetzt muss man zunächst ermitteln, ob wirklich Kohlehydrat vorhanden ist, was durch die von Tollens festgestellte Thatsache erwiesen wird, dass alle wahren Kohlehydrate beim Erhitzen mit Salzsäure Lävulinsäure liefern. Als Reaction auf Galaktose dient die Bildung von Schleimsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure. Die Verfasser stellten weiter fest, dass als specifisches Oxydationsproduct der Dextrose die Zuckersäure auftritt und dadurch mit Bestimmtheit die Präexistenz von Dextrose zu erweisen ist. — Sie fanden ferner, dass bei der Oxydation von Raffinose Zuckersäure erhalten wurde, wodurch die Anwesenheit von Dextrose in der Raffinose erwiesen ist. Die Raffinose ist zusammengesetzt aus Galaktose, Lävulose und Dextrose. (**7**, 1889. 249. p. 215; **126**, 1889. p. 54; **134**, 1889. p. 151; **19**, 1889. p. 276; **36**, 1889. p. 42.)

Formose. In der Formose (s. Jahresber. 1886. p. 208) haben E. Fischer und F. Passmore α-Acrose nachgewiesen; Formose ist darnach kein einheitlicher Körper. (**24**, 1889. p. 359; **134**, 1889. p. 234.)

Durch Condensation des Formaldehyds mit Magnesiumoxyd hat O. Loew einen neuen gährungsfähigen Zucker, die *Methose,* in Form eines süssschmeckenden Syrups erhalten. (**24**, 1889. p. 470; **19**, 1889. p. 460; **134**, 1889. p. 334.)

Zur *quantitativen Bestimmung der Galaktose.* E. Steiger bringt Versuche über die Reductionsfähigkeit der Galaktose, welche die Tabellen von Allihn, Meissl und Soxhlet, betreffend die gewichtsanalytische Bestimmung der Dextrose, des Invertzuckers und des Milchzuckers, ergänzen. (**125**, 1889. p. 444; **36**, 1889. p. 705.)

Einwirkung von Chloral auf Glykose. Durch Erwärmen von ungefähr gleichen Gewichtsmengen wasserfreier Glykose und Chloral im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhielt A. Heffter zwei isomere oder polymere Verbindungen $C_8H_{11}O_6Cl_3$. Die eine ist in Wasser schwer löslich und bildet dünne, bei 230° schmelzende

Digitized by Google

Blättchen, während die leichter lösliche weisse, bei 186° schmelzende Nadeln liefert. Beide Verbindungen sind rechtsdrehend und reduciren Fehling'sche Lösung, nicht aber gelbes Quecksilberoxyd. Gegen Kali- und Natronlauge und Säuren sind sie indifferent. Die leicht lösliche Verbindung äussert schon in sehr kleinen Mengen giftige, von der Chloralwirkung verschiedene Wirkung. Dagegen scheint die schwer lösliche Verbindung ganz ungiftig zu sein. (**24**, 1889. p. 1050; **19**, 1889. p. 650, **36**, 1889. p. 750.)

Ueber *Holzzucker und Holzgummi* berichten H. J. Wheeler und B. Tollens. Dieselben erhielten aus Buchenholz nach vorheriger Extraction des Holzes mit Ammoniak mittelst 5 %iger Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure Holzgummi; ebenso, wenngleich in sehr geringer Menge, aus Tannenholz. Holzgummi beiderlei Herkunft giebt bei der Hydrolyse Holzzucker (Xylose). Die Xylose ist in allen Eigenschaften der Arabinose äusserst ähnlich, sie ist ebenfalls rechtsdrehend, jedoch schwächer wie die Arabinose. Xylose, Arabinose und alle Materialien, welche diese liefern, geben beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Färbung und dient diese Reaction zur Erkennung von Penta-Glykose-Gruppen. (**24**, 1889. p. 1046; **19**, 1889. p. 650; **134**, 1889. p. 365.)

Honig. Das *Verhalten des Honigs, auch in verdünnten Lösungen so schwer die alkoholische Gährung zuzulassen*, ist nach G. Gastine begründet durch das Fehlen von stickstoffhaltigen Stoffen und Salzen, welche die Hefen zu einer kräftigen Entwickelung unbedingt bedürfen. Giebt man zu Lösungen von Honig Nährsalze, wie Ammoniumphosphat, neutrales Ammoniumtartrat, Kochsalz, Weinsäure, so erfolgt auf Zusatz von Weinhefe die alkoholische Gährung sehr rasch. Durch den Lebensprocess der Hefe wird Phosphorsäure und ammoniakalischer Stickstoff verbraucht. (**43**, 1889. p. 109; **134**, 1889. p. 661.)

Ueber *rechtsdrehenden Honig* siehe Jahresber. 1888. p. 285 u. 286; auch die Mittheilungen von E. O. v. Lippmann in **19**, 1889. p. 38.

Eine *Prüfungsvorschrift für Mel crudum* giebt die Pharm. Germ. II nicht, und auch die Pharmakopöe-Commission hat bisher nur Mel depuratum bearbeitet. Es erscheint jedoch geboten, den in den Handel gebrachten rohen Honig auf einen Zusatz von Mehl, Stärkezucker und Zuckermelasse zu untersuchen. Einen Mehl- oder Stärkezusatz erkennt man leicht durch das Mikroskop und durch trübe Löslichkeit des Honigs in Wasser, überdies giebt Jodtinctur, zu dieser Lösung hinzugefügt, die bekannte Stärkereaction. — Ein von R. Kayser angegebenes Verfahren zur Bestimmung von Stärkezucker findet sich im Jahresber. 1886. p. 209. — Ein Zusatz von Colonialsyrup oder Zuckermelasse giebt sich nach A. Kremel (**92**, 1888. p. 455) durch Erhöhung des Aschengehaltes zu erkennen. Reiner Honig hinterlässt nie mehr als 0,2 % Asche. Wird die Asche von reinem Honig unter Zusatz von Salpetersäure in Wasser gelöst, so erzeugt Silbernitrat im

Filtrat nahezu gar keine Veränderung, während Baryumnitrat eine geringe Trübung bewirkt. (**36**, 1889. p. 119.)

In *Elsässer Naturhonigen* konnten C. Amthor und J. Stern 6—9% Dextrin nach folgendem Verfahren nachweisen: Der Honig wurde mit Wasser verdünnt, mit Hefe versetzt, vergähren lassen, alsdann filtrirt und im Laurent'schen Halbschattenapparat die Drehung der vergohrenen Flüssigkeit bestimmt. Dieselbe ergab + 24,9° und als diese Lösung mit Salzsäure gekocht, also das darin enthaltene Dextrin in Dextrose übergeführt war, zeigte die wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllte Flüssigkeit nur noch 9,21 Drehung, entsprechend 2,249% Dextrin. Eine gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers in der verzuckerten Flüssigkeit ergab einen Gehalt von 2,266% Dextrose. Daraus ergiebt sich, dass durch Verzuckerung der im Naturhonig enthaltenen rechtsdrehenden Substanz in der That Traubenzucker gebildet wurde, mithin der Honig Dextrin enthielt. Einen weiteren Beweis dafür, dass in diesem Honig Dextrin vorhanden war, haben Verfasser dadurch erbracht, dass sie aus dem erhaltenen Zucker Phenylglykosazon darstellten, indem sie den gereinigten Zucker in wässeriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat erwärmten, wobei sich das Osazon in kleinen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 204—205° ausschieden. Zu bemerken ist noch, dass in jener Gegend sich keine Kartoffelzuckerfabriken befinden und dass einer der Verfasser glaubt, der Dextringehalt des Honigs rühre daher, dass die Bienen aus der süssen Würze von Bierbrauereien hauptsächlich im Herbst gern Nahrung suchten. (**126**, 1889. Heft 20; **134**, 1889. p. 682.)

Inosit. In einer zusammenfassenden Arbeit über Inosit bespricht de la Roque die Darstellung desselben aus Walnussblättern, die Eigenschaften und verschiedenen Derivate, unter diesen besonders den Hexaacetylinosit und den von Vohl entdeckten Hexanitroinosit oder Nitroinosit $C_6H_6(NO_3)_6$. Durch alkoholische Kalilauge wird letzterer unter Bildung von Kaliumnitrat zerlegt. Nachdem auf die ungeheure Explosionsfähigkeit des Nitroinosits hingewiesen ist, schliesst R. seine Arbeit mit der Bemerkung, dass die schwache Production dieses Körpers denselben bisher daran verhindert habe, den Rang als „König" unter den Explosionsstoffen einzunehmen. (Répertoire de Ph. 1889. p. 102; **36**, 1889. p. 341.)

Lävulose. Nach Jungfleisch und Grimbert verändern bezw. erhöhen starke Säuren das Drehungsvermögen der Lävulose. Die Lävulose des nach den gewöhnlichen Methoden invertirten Zuckers ist nicht identisch mit krystallisirter Lävulose, sondern ein Umwandlungsproduct des letzteren. (**43**, 108. p. 144.)

Krystallisirten Rohrzucker aus Mais haben J. H. Washburn und B. Tollens dargestellt, indem sie das Material mit Alkohol auszogen und Magnesia oder Kalk zusetzten und die Methode der Strontianfällung benutzten. (**24**, 1889. p. 1047; **19**, 1889. p. 650.)

Digitized by Google

Mannit. Ueber eine Verbindung des Mannits mit den Aldehyden der Fettreihe, *Aethylidenacetal des Mannits,* berichtet J. Meunier. (**43**, 1889. p. 408; **75**, 1889. T. 19. p. 493; **19**, 1889. p. 668.)

Mannose, eine neue Zuckerart, entsteht nach E. Fischer und J. Hirschberger durch Oxydation des Mannits mit verdünnter Salpetersäure. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in letzteren zurückverwandelt. Durch Aether wird die Mannose in amorphen weissen Flocken ausgefällt, welche sich beim längeren Stehen unter absolutem Alkohol in eine vollständig harte, farblose, leicht zerreibliche Masse verwandeln. Diese hält sich im Exsiccator unverändert, ist aber so hygroskopisch, dass sie an feuchter Luft sehr bald zerfliesst. (**24**, 1889. p. 365; **134**, 1889. p. 234; **19**, 1889. p. 369.)

Melezitose ist von Alechin aus persischer Manna dargestellt worden. Die Formel der Melezitose ist $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$. Verdünnte Säuren spalten sie zunächst in Dextrose und Turanose ($C^{12}H^{22}O^{11}$), schliesslich entsteht als Endproduct nur Dextrose. (**24**, 1889. Ref. 759.)

Methose. Mit diesem Namen hat O. Loew einen reinen gährungsfähigen Zucker belegt, welchen er durch Condensation des Formaldehyds mit Magnesiumoxyd erhalten hat. Derselbe bildet einen süss schmeckenden Syrup. (**24**, 1889. p. 470.)

Durch vorsichtige *Oxydation des Milchzuckers* haben E. Fischer und J. Meyer eine Säure $C_{12}H_{22}O_{12}$, die *Lactobionsäure* erhalten; dieselbe reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnter Säure, weil sie dabei gespalten wird in Galaktose und Glykonsäure: $C^{12}H^{22}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^7$. Die Bildung der Lactobionsäure ist eine Bestätigung der von E. Fischer angegebenen Constitutionsformel für den Milchzucker. (**24**, 1889. p. 361; **134**, 1889. p. 234; **36**, 1889. p. 483; **19**, 1889. p. 368.)

Durch *Oxydation der Maltose* erhielten dieselben Autoren die der Lactobionsäure isomere *Maltobionsäure* $C_{12}H_{22}O_{12}$. Die freie Säure ist ein nahezu farbloser Syrup von stark saurer Reaction, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol ziemlich schwer und in Aether gar nicht löslich. Das Calciumsalz bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung zunächst einen Syrup, welcher beim längeren Aufbewahren im Exsiccator zu einer harten, glänzend weissen Masse erstarrt, welche, bei 105° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$ zeigt. Aus dem Verhalten der Maltose ergiebt sich, dass dieselbe gleich dem Milchzucker eine Aldehydgruppe enthält, welche dann in eine Carboxylgruppe übergeführt wird. (**24**, 1889. p. 1741; **134**, 1889. p. 642; **19**, 1889. p. 1039.)

Ueber die *Assimilation des Milchzuckers* haben Bourquelot und Troisier Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, dass derselbe im Organismus in seine Componenten gespalten

Digitized by Google

wird; die Verfasser konnten jedoch nur das eine Spaltungsproduct, die Glykose, nachweisen. (**75**, 1889. T. 19. p. 277.)

Ueber die *Wirkung des Milchzuckers als Diureticum* liegen Beobachtungen von Germain Sée vor. Er fand, dass 100 g Milchzucker eine mächtigere diuretische Wirkung besitzen, als 4—5 Liter Milch. Sée glaubt, dass die Wirkung der Laktose in der Milch gestört wird durch die Gegenwart des Caseïns und Fettes. Bei Herzleiden, welche mit Dyspnoe verbunden sind, empfiehlt sich eine Combinirung der Laktose mit Jodkalium. — (Die in der Heidelberger Klinik mit Laktose angestellten Versuche liessen jedoch keineswegs eine diuretische Wirkung der Laktose erkennen. Anmerkg. des Referenten des Arch. d. Ph.) (Les Nouv. remèd. 1889. p. 309; **6**, 1889. p. 417; **134**, 1889. p. 428; **36**, 1889. p. 460; **19**, 1889. p. 1051.)

Quercit soll nach Konnowikow ein geschlossenes Kohlenstoffskelett enthalten. H. Kiliani und C. Scheibler haben jedoch durch Oxydation mit Salpetersäure, Schleimsäure und Trihydroxyglutarsäure erhalten, weshalb die ringförmige Bindung sehr unwahrscheinlich ist. (**24**, 1889. p. 518; **134**, 1889. p. 234.)

Quitten- und Salepschleim. Nach Gans und Tollens enthält der Quittenschleim weder Dextrose, noch Lävulose oder Galaktose, dagegen Arabinose, Holzzucker oder einen diesen nahestehenden Körper, wie die Furfuramidreaction bewies. Einstweilen konnten allerdings die verhältnissmässig leicht krystallisirenden Stoffe Arabinose und Holzzucker nicht gewonnen werden. Der Salepschleim enthält weder Galaktose noch Arabinose, wohl aber Dextrose und höchst wahrscheinlich Mannose, unterscheidet sich somit wesentlich vom Quittenschleim. (**7**, 1889. 247. S. 245; **134**, 1889. p. 234; **19**, 1889. p. 277.)

Raffinose vereinigt sich nach Beythien und Tollens ebenso wie der Rohrzucker mit Basen zu Verbindungen, welche zum Theil schwerer in Alkohol oder in Wasser löslich sind, als die Raffinose selbst. Strontian-Raffinosat $C_{18}H_{32}O_{16} . 2SrO$, während mit Natronhydrat mehrere Verbindungen erhalten wurden. Die Analyse der Raffinosate bestätigte die Richtigkeit der für die Raffinose bisher angenommenen Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. (**24**, 1889. 1047; **134**, 1889. p. 365.)

Melitriose (Raffinose.) Mit diesem Namen belegt C. Scheibler die im Baumwollsamen vorkommende Zuckerart, von der er bereits vor einiger Zeit den Beweis erbrachte, dass sie mit der in den Producten der Rübenzuckerfabrikation vorkommenden Melitose Berthelot's identisch ist und die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ besitzt, also zu den sogenannten „Triosen“ gehört. Es war nach dieser Zusammensetzung a priori anzunehmen, dass die Melitriose bei der Inversion in drei Monosen zerfallen müsste. Bei diesbezüglichen Versuchen, welche Scheibler nunmehr in Gemeinschaft mit H. Mittelmeier anstellte, fanden sie in der That, dass die Melitriose bei der Inversion durch Säuren in Galaktose, Dextrose und

Digitized by Google

Lävulose zerfällt. (**24**, 1889. p. 1678; **19**, 1889. p. 846; **134**, 1889. p. 537.)

Rhamnose oder Isodulcit hat die Formel $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ und ist nach Will und Peters ein Aldehyd und kein Alkohol. Da sie bei der Oxydation Trihydroxyglutarsäure liefert, so ist sie als Methylarabinose anzusehen. (**24**, 1889. p. 1697; **134**, 1889. p. 550.)

Seminose nennt R. Reiss eine neue Zuckerart, welche aus der in verschiedenen Samen als Reservestoff abgelagerten Cellulose erhalten wurde. Als Material zur Gewinnung dienten die Abfallspähne der Steinnussknopffabrikation, welche bei der Behandlung mit Schwefelsäure als Endproduct eine rechtsdrehende, Fehling'sche Lösung reducirende und der alkoholischen Gährung fähige Zuckerart lieferten. Die Seminose ist noch nicht krystallisirt erhalten worden, wohl aber wurden mehrere krystallisirte Verbindungen (Phenylhydrazin-, Blei-, Isonitrosoverbindung) dargestellt, welche für die Formel $C_6H_{12}O_6$ sprachen. Die Seminose wurde ferner aus verschiedenen Pflanzenfamilien angehörenden Samen mit verdickten Zellwänden gewonnen, so den Palmen, Liliaceen, Irideen, Loganiaceen, Rubiaceen. (**24**, 1889. p. 609; **19**, 1889. p. 462; **134**, 1889. p. 304 u. 382; **36**, 1889. p. 390.)

Die Seminose ist nach E. Fischer und J. Hirschberger höchst wahrscheinlich identisch mit Mannose. (**24**, 1889. p. 1155; **134**, 1889. p. 365.)

Sorbinose. Der Name Sorbin ist in Sorbinose zu ändern, nachdem die Zugehörigkeit der Verbindung zu den Glykosen von E. Fischer erwiesen wurde. H. Kiliani und C. Scheibler haben durch Oxydation der Sorbinose mit Salpetersäure Trihydroxyglutarsäure erhalten, die Formel der Sorbinose muss daher $CH_2 . OH(CH . OH)_3 . CO . CH_2OH$ sein. Sie entspricht der Lävulose, reducirt aber nicht. (**134**, 1889. p. 4.)

Ueber einige *Eigenschaften des Sorbits* (Polarisation, Producte der Einwirkung von Kaliumpermanganat sowie von Salpetersäure) berichten C. Vincent und Delachanal. (**75**, 1889. T. 19. p. 453; **19**, 1889. p. 615.)

Das *Dialysiren sog. indifferenter Eisenoxydverbindungen* von E. Dieterich. Auf Grund früherer mit Ferrimannitat gemachten Erfahrungen wendet D. die Dialyse auf die alkalischen Verbindungen des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit, Dextrin, Albumin und andererseits auf die saueren Verbindungen mit Albumin und Pepton an und erreicht damit eine wesentliche Verringerung sowohl des Alkalis als auch der Säure. Wird bei den alkalischen Verbindungen das Dialysiren zu lange fortgesetzt, dann zersetzen sich die Lösungen. Ferner werden bei gänzlicher Entfernung des Alkalis die ausgeschiedenen Niederschläge in Zucker, Milchzucker und Mannit völlig unlöslich. Dagegen tritt bei Hinzufügen von etwas Alkali sofort wieder Lösung ein. Als die festeste Verbindung erwies sich *Ferridextrinat;* es konnte das Alkali, welches vor der Dialyse $9 Na_2O$

Digitized by Google

auf 100 Fe_2O_3 betrug, auf 0,058 herabgemindert werden, ohne dass die Wasserlöslichkeit des Präparates für den Augenblick oder für die Dauer dadurch verringert worden wäre. Es ist letzterer Umstand um so bemerkenswerther, weil die Löslichkeit des Saccharates, Lactosaccharates und Mannitates durch die Reduction des Alkalis sehr verringert wird und bei längerem Aufbewahren des Präparates verloren geht. — Dieterich kommt zu dem Schluss, dass es lösliche alkalifreie Verbindungen des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit und Dextrin nicht giebt, sondern höchstens alkaliarme. Er widerspricht der Behauptung Athenstaedt's, dass jenem die Lösung des Problems, einen alkalifreien, wasserlöslichen Eisenzucker herzustellen, gelungen sei, und erwähnt, dass das von Athenstaedt zum Patent angemeldete Verfahren 7 Mal von ihm angewendet worden sei und nicht ein einziges Mal die Versprechungen erfüllt habe. (Ueber dialysirten Liq. Ferri albuminati siehe unter Eiweissstoffe.) (**36**, 1889. p. 584 u. f.; **134**, 1889. p. 583.)

Der Behauptung Dieterich's, dass nach dem von Jul. Athenstaedt angemeldeten Patent ein alkalifreier, löslicher Eisenzucker nicht erhalten werden könne, tritt Letzterer entgegen und stützt sich auf die von R. Fresenius ausgeführte Analyse. Derselbe fand in dem Athenstaedt'schen Präparat: 83,18 Rohrzucker, 4,615 Eisenoxyd, 0,006 Kalk, 0,002 Magnesia und 12,197 % Wasser; Alkali hat Fresenius nicht aufgefunden. (**134**, 1889. p. 268 u. 603.)

Ferridextrinat. Präparate nach E. Dieterich. Pulverform: 10 Th. Ferrum dextrinatum 10 % (Helfenberg), 20 Th. Cacao exoleatum solubile pulv. und 70 Th. Saccharum pulv. werden gemischt. — Mit Malzextract: 10 Th. Ferrum dextrinatum 10 % (Helfenberg) werden in einer Reibschale in 30 Th. Aqua gelöst und mit 1000 Th. Extractum Malti, welche man vorher auf 30—40° erwärmte, durch Einrühren vermischt. (Helfenberger Annalen 1889.)

Saccharum. Prüfung nach A. Kremel: 50 g Zucker in 50 g destillirten Wassers gelöst geben eine farblose Lösung, welche nach 24stündigem Stehen weder auf weisser Unterlage einen blauen, noch auf schwarzer Unterlage einen weissen Bodensatz zeigen darf. — Dieselbe Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Baryum — oder Silbernitrat, noch durch reichlichen Alkoholzusatz verändert. Durch Ammoniumoxalat werde die Lösung kaum opalisirend, durch ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen kaum merklich gelb gefärbt. — *Saccharum lactis.* Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung. (**92**, 1889. No. 7; **134**, 1889. p. 137.)

Bestimmung des Zuckers auf Grund des Zuckersteuergesetzes. Die Prüfung einer ganzen Reihe von Handelsartikeln, welche Zucker enthalten, Chocolade, Santonin-Zeltchen, Bonbons, Marzipan, Backwaaren und Liqueure auf den Zuckergehalt ist in den Ausführungsbestimmungen zu § 7 des Zuckersteuergesetzes vom

Digitized by Google

9. Juli 1887 (Centralbl. f. d. Deutsche Reich 1889. Nr. 29; Z. f. angew. Chem. 1889, Heft 15) in genauen Vorschriften enthalten. Bei der Umfänglichkeit der Vorschriften kann hier nur auf dieselben aufmerksam gemacht werden.

Zur *Veraschung von Zucker* (ohne Schwefelsäurezusatz) werden nach Lucien zu 5 g Zucker 0,05 g feinstes Zinkoxyd und einige Tropfen Wasser gegeben und vorsichtig auf einem Bunsen'schen Brenner erhitzt. Die Veraschung erfolgt rasch, vollständig, ohne Aufblähen oder Spritzen und die Kohle verbrennt in der Muffel in $^3/_4$—1 Stunde. (Der Referent der Chemiker-Ztg. empfiehlt bei dieser Gelegenheit wiederholt sein Verfahren zur Veraschung von Zucker unter Zusatz von hochsiedenden Oelen, Vaselin und dergl.) (**38**, 1889. Rep. 85; **36**, 1889. p. 390.)

Zur *Veraschung von Zucker und Füllmassen* mischt Grobert die zuckerhaltige Substanz mit 1,5—3 Theilen reiner Oxalsäure und erhitzt im Platinschälchen, dann in der Muffel. 2,0 g sind binnen 30—45 Minuten verascht. (d. **38**, 1889. Rep. p. 203.)

In der *Asche vieler Zuckermuster*, wie auch in der von Zuckerrüben und Rübenblättern konnte E. O. v. Lippmann die Anwesenheit von Borsäure nachweisen. Ferner fand er, dass in den Schlempekohlen, welche bei der Verarbeitung von Melassen gewonnen werden, Vanadin sich in oft recht erheblichen Mengen anhäuft. Von anderen metallischen Elementen finden sich Mangan, Cäsium und Kupfer spurenweise in der Asche von Rüben, Rübenblättern und Rübenproducten. (**24**, 1888. 3492; **134**, 1889. p. 151; **19**, 1889. p. 274.)

Ein neues *Verfahren zur Reinigung von Rohzucker durch Paraffin* ist beschrieben in **134**, 1889. p. 473.

Zum *Nachweis von Zinn in gewissen Zuckersorten* schlägt Phipson folgendes Verfahren vor: 30 g des Zuckers werden in etwa 600 cc Wasser gelöst, ohne zu filtriren mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 48 Stunden stehen gelassen. Dem auf dem Filter gesammelten, ausgewaschenen Niederschlag wird das Zinnsulfid mittelst Schwefelammonium entzogen, mit der hierzu gerade nöthigen Menge Salzsäure wieder ausgefällt, nach 48stündigem Stehen gesammelt, gewaschen, getrocknet, in Zinnoxyd übergeführt und als solches gewogen. — Die betreffenden Zinnverbindungen werden dem Zucker während der Fabrikation zum Zweck der Klärung sowie behufs Erzielung einer goldgelben Farbe zugesetzt und sind vom hygienischen Gesichtspunkte entschieden zu beanstanden. (**38**, 1889. Rep. p. 172; **36**, 1889. p. 497; **134**, 1889. p. 472.)

Ueber die *Alkoholgährung des Saftes des Zuckerrohres*. V. Marcano hat in dem der freiwilligen Gährung unterworfenen Zuckerrohrsafte eine besondere Hefe gefunden. Diese Hefe unterscheidet sich von der Bierhefe durch Empfindlichkeit gegen Temperaturänderungen und Concentration der Flüssigkeit. Der aus Zuckerrohrsaft durch freiwillige Gährung erzielte Alkohol unterscheidet sich von dem bei uns durch Zuckergährung erhal-

Digitized by Google

tenen durch das Fehlen der höheren Alkohole und durch die Anwesenheit einer Säure von eigenthümlichem Geruche. (**43**, 1889. p. 955; **75**, 1889. T. 19. p. 598; **19**, 1889. p. 764; **36**, 1889. p. 693.)

Beim Studium der Bedingungen, unter welchen organische Pflanzensäuren durch das Chlorophyll reducirt werden, gelang es Balls, ein *Isoarabin* genanntes Kohlehydrat in Form eines fast farblosen Syrups zu isoliren, welches dem Arabin des arabischen Gummi sehr nahe steht, wie dieses der Formel $C_6H_{10}O_5$ entspricht, Fehling'sche Lösung nicht reducirte, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkte und sich im Uebrigen wie die Glieder der Gruppe $C_6H_{10}O_5$ verhielt. (Nature, 1889. p. 613, d. **91**, 1889. No. 989. p. 992; **19**, 1889. p. 904.)

Ueber die *Kohlehydrate aus Phleum pratense, Baldingera arundinacea, Dracaena australis* siehe die Mittheilungen von A. G. Ekstrand und C. T. Johanson in Jahresber. 1888. p. 286.

Ein *Kohlehydrat aus Trisetum alpestre* hat gleichfalls die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5+H_2O$, schmilzt bei 209°, löst sich zu 22,80 % bei 9 bis 10° in Wasser, hat das spec. Gew. 1,522 und das Drehungsvermögen [α] D = —38,89°. — Verfasser nennen dieses Kohlehydrat Graminin und haben dessen Anwesenheit noch in den Rhizomen anderer Gramineen, wie Agrostis, Calamagrostis, Festuca, Avena, nachgewiesen. (**36**, 1889. p. 58.)

Ein *unlösliches, Schleimsäure gebendes Kohlehydrat,* möglicherweise identisch mit dem von ihnen in Lupinensamen entdeckten Paragalactin, haben E. Schulze und E. Steiger in Rothklee und Luzernepflanzen aufgefunden. (durch **134**, 1889. p. 456.)

Die Samen von Faba vulgaris enthalten nach Maxwell *Rohrzucker* und ein *Galacton;* dieselben Bestandtheile sind wahrscheinlich auch in den Samen der Erbsen und Wicken enthalten. (durch **134**, 1889. p. 456.)

Die *Jutesubstanz* hat nach C. F. Cross und E. J. Bevar die empirische Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9$, sie ist eine Verbindung von 70—80 Th. Cellulose und 20—22 Th. Nichtcellulose, so dass man ihre Formel in $3C_6H_{10}O_5+C_6H_6O_3$ auflösen kann. Die angegebene Zusammensetzung der Jute bezieht sich auf solche im Entwicklungszustande begriffene; die ältere, reife Jute besteht zu 50—60 % aus Nichtcellulose. (Chem. soc. 1889. p. 199; **134**, 1889. p. 456.)

In einer neuen Nutzpflanze mit essbaren Knollen, die von Paillense unter dem Namen Crosne eingeführt wurde, ist ein neues Kohlehydrat, welches dem Dextrin verwandt ist und in der Mitte zwischen Zucker und Stärke steht, aufgefunden. Man hat dasselbe als Galactan bezeichnet. (durch **134**, 1889. p. 671.)

Zur *Beschleunigung der Klärung des Collodiums* empfiehlt J. Kranzfeld, das frisch bereitete Collodium mit ausgewaschenem und geglühtem Quarzsand zu schütteln. Der Sand wirkt rein mechanisch, indem er die trübenden Flocken, welche ein dem des

Digitized by Google

Collodiums sehr nahes spec. Gewicht besitzen, zu Boden reisst und hiermit das Collodium selbst klärt. Schon nach einem Tage lässt sich das Collodium von dem dichten schweren Bodensatze völlig klar abgiessen. (**133**, 1889. p. 392; **19**, 1889. p. 709; **36**, 1889. p. 518; **134**, 1889. p. 429.)

Die von A. v. Asbóth (s. Jahresber. 1887. p. 326 u. 1888. p. 287) angegebene *Stärkebestimmungsmethode* hat derselbe dahin abgeändert, dass das Mehl vorher mit Aether (im Soxhlet'schen Apparat) zu entfetten ist, da er sich überzeugt hat, dass das Fett der Getreidemehle Baryt bindet, und daher die Resultate für die Stärke zu hoch ausfallen. (**38**, 1889. p. 591; **36**, 1889. p. 494.)

k. Cyanverbindungen.

Die zum *Nachweis von Blausäure* gebrauchten Reagentien, Eisenoxyduloxydhydrat und Kalilauge, dürfen nach Beobachtungen von G. Kassner nicht gemischt vorräthig gehalten werden, da die Mischung bei längerer Aufbewahrung auch bei Luftabschluss gegen geringe Mengen von Blausäure unempfindlich wird. (**134**, 1889. p. 175.)

Aqua Amygdalarum amararum. Die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins schlug vor, bei diesem Artikel der Pharmakopöe an den Vorschriften zur Bereitung und Gehaltsbestimmung nichts zu ändern (bei letzterer hat nur eine rein redactionelle Umänderung des Wortlautes stattgefunden); dagegen wird, um zu erkunden, ob das Bittermandelwasser vorschriftsmässig destillirt und nicht etwa durch Zumischung von Blausäure und Benzaldehyd hergestellt oder durch Zusatz von Chloriden in seinem Gehalte scheinbar richtig gestellt worden ist, eine Prüfung auf den Gehalt an freier, d. i. nicht an Benzaldehyd gebundener Cyanwasserstoffsäure vorgeschrieben: „10 g Bittermandelwasser, mit 1 cc Zehntelnormalsilberlösung und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, müssen ein Filtrat geben, welches durch Silbernitrat nicht sofort verändert wird.“ (**19**, 1889. p. 337.)

Ueber *Zersetzung von Bittermandelwasser durch Licht* berichtet C. Neuss. Derselbe weist nach, dass vor Licht geschütztes Bittermandelwasser den Cyanwasserstoffgehalt bewahrt, während das im Lichte aufbewahrte Präparat in kurzer Zeit $^1/_{10}$ % verloren hatte; er zeigte zugleich, dass dasselbe Präparat im Dunkeln klar bleibt, im Licht aber getrübt wird. (**36**, 1889. p. 578.)

Chloralcyanhydrat. Ueber die *Darstellung sowie Prüfung* dieses Präparats auf Blausäuregehalt siehe die Mittheilungen von Kaiser und Schärges im Jahresber. 1888. p. 261.

Ed. Schaer beschäftigte sich mit dieser Bestimmung eingehender und fand, dass, falls eine unzureichende Menge Natriumthiosulfat hinzugefügt war, Kupferrhodanid mit in den Niederschlag gelangt, auf welche Weise der Cyangehalt zu niedrig ge-

Digitized by Google

funden wird. Geringe Mengen Kupferrhodanid werden die weisse Farbe des Niederschlags nur wenig modificiren und können somit nicht entdeckt werden. Wohl aber gelingt der Nachweis von Spuren Kupferrhodanid durch die Guajakharzreaction, welche von Schaer deshalb zur Controle empfohlen wird. Es kann auf diese Weise noch 1 pro Mille Rhodanid nachgewiesen werden. Schaer verwendet eine im Dunkeln aufzubewahrende einprocentige Lösung frisch gepulverter Resina Guajaci in absolutem Alkohol zu vorstehender Reaction und verfährt in der Weise, dass er kleine Mengen des nach der Ausfällung und Trocknung gewogenen Kupferrhodanür-Niederschlags im Uhrgläschen auf weisser Unterlage mit der Guajaktinctur verreibt; eine sogleich auftretende Bläuung zeigt Rhodanid an. — Im Uebrigen wird die von Kaiser und Schärges angegebene Methode von Schaer, als zum pharmaceutischen Gebrauch völlig ausreichend genau, warm empfohlen. (**116**, 1889. durch **36**, 1889. p. 146; **134**, 1889. p. 114.)

Ueber *Ferricyanide* (Bleieisencyanid, Baryumeisencyanid, Silbereisencyanid, Ferricyanwasserstoffsäure) machte C. Rammelsberg Angaben. (**79**, 1889. p. 455; **134**, 1889. p. 456; **19**, 1889. p. 655.)

Ein *neues violettes Kaliumeisencyanid* beschrieb F. Mahla. (**24**, 1889. p. 111; **134**, 1889. p. 151.)

Ferricyankalium stellt G. Kassner durch Oxydation von Ferrocyankalium mit Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung dar (**38**, 1889. p. 103.)

Eine *Vorschrift zur Darstellung eines wasserlöslichen Berlinerblaus* gab Guignet. (**43**, 108. p. 179.)

Ueber *Quecksilberzinkcyanid-Gaze* s. Verbandstoffe (Galenische Präparate).

Eine *neue Reaction der Sulfocyanwasserstoffsäure* giebt Colasanti an. Eine selbst sehr verdünnte Lösung derselben oder ihrer Salze giebt nach Colasanti mit etwas Kupfersulfatlösung sofort eine beständige, sehr schöne smaragdgrüne Färbung. Menschlicher Harn giebt die Färbung in sehr schöner Weise; zum Nachweis der Sulfocyanwasserstoffsäure im Speichel muss derselbe mit Alkohol gefällt, das Filtrat verdampft und der Rückstand unter Zusatz einer Spur Essigsäure wieder in Wasser gelöst werden. Die Grenze der auch für colorimetrische Bestimmung geeigneten Reaction liegt bei 1:4000. (**32**, 1889. p. 230; **36**, 1889. p. 474.)

Rhodankalium, welches durch Eisenoxydul verunreinigt ist und darum sich allmälig röthlich färbt, löst man nach Kranzfeld zur Reinigung in Alkohol, fällt das Eisen durch Schwefelammon und bringt das Filtrat zur Krystallisation. (**133**, 1889. No. 5.)

l. Harnstoff (Harn.)

Harnanalyse in der Praxis. Vortrag von O. Schweissinger,

Digitized by Google

gehalten in der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Dresden im April 1889; Auszug in **36**, 1889. p. 463.)

Conservirung des Harns. Um Harn, welcher auf organisirte Körper untersucht werden soll, einige Zeit unzersetzt aufbewahren zu können, schlägt M. Wendringer den Zusatz einer Mischung von Borax und Borsäure vor. (**103**, 1889. Mai 15; **36**, 1889. p. 462.)

Bacterienharn, der bei Bacteriurie, einer mycetischen Blasenaffection, gelassene Harn, geht durch ein gewöhnliches Filter vollständig trübe durch, weil die Maschen und Lücken desselben gross genug sind, um die Schyzomyceten durchzulassen. Nach Ultzmann kann derartiger Harn durch Schütteln mit etwas Baryumcarbonat klar filtrirend gemacht werden. (**98**, 1889. p. 643; **36**, 1889. p. 680.)

Ueber das *Vorkommen von Diaminen (sog. Ptomaïnen) im Harn von an Cystinurie leidenden Menschen* berichten L. von Udránszky und E. Baumann. (**129**, XIII. 6; **19**, 1889. p. 855.)

Ueber das *Harngift* von Stadthagen. Nach früheren Untersuchungen von Schiffer kommen im Harn neben den unorganischen auch organische Gifte vor; es genügen 50 cc des von Salzen befreiten Harnes, um 2 bis 3 Frösche zu tödten. Verfasser hat die Versuche von Schiffer fortgesetzt und gefunden, dass der grösste Theil der tödtlichen Giftwirkung des normalen Harnes (etwa 80 bis 85 %) den unorganischen Bestandtheilen desselben zuzuschreiben und nur ein Theil der Gesammtwirkung auf Rechnung der organischen Verbindungen zu setzen ist. Um über die chemische Natur des Harngiftes sich Aufklärung zu verschaffen, isolirte Verfasser, nach Brieger, die Ptomaïne mittelst einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung und hat dabei ausser Kreatinin nur noch Ammoniak und Spuren von Trimethylamin gefunden. Das Brieger'sche Peptoxin konnte nicht nachgewiesen werden und glaubt Verfasser als sicher annehmen zu können, dass das Harngift kein Pepton oder Albuminat ist, und dass die giftige Wirkung des Harnes von seinem Gehalt an Kalisalzen abhängt. Dass der Harn Urämischer, nach Schiffer und Bouchard, wenig oder gar nicht giftig ist, erklärt Verfasser aus dem geringen Gehalt oder gänzlichen Fehlen von Kalisalzen. (Zeitschr. f. klin. Med. 1889. 5 u. 6; **19**, 1889. p. 802.)

Beitrag zur Kenntniss des *Verhaltens des Harnes bei der Melanurie* von R. v. Jaksch. Verfasser veröffentlicht eine Reihe von Beobachtungen, welche unsere Kenntnisse über die Eigenschaften des Harnes bei Anwesenheit von Melanogen und Melanin, die noch immer recht dürftig sind, in etwas erweitern, und fasst die bei seinen Beobachtungen festgestellten Thatsachen in Folgendem zusammen: 1. Das empfindlichste Reagens zum Nachweise einer bestehenden Melanurie besitzen wir in einer Eisenchloridlösung, welche auch in grosser Verdünnung melanogen- oder melaninhaltige Harne schwarz färbt. 2. Der in solchen und ähn-

Digitized by Google

lichen Harnen mit Nitroprussidsalzen, Laugen und Säuren entstehende Farbstoff ist Berlinerblau. 3. Diese Berlinerblaureaction hängt jedoch mit der Ausscheidung von Melanogen und Melanin nicht zusammen. Sie findet sich auch in anderen, wie es scheint vor allem an indigoliefernder Substanz reichen Harnen. (**129**, XIII. 4; **19**, 1889. p. 556; **134**, 1889. p. 460.)

Die *Haycraft'sche Methode der Harnsäurebestimmung im Harn* giebt nach Versuchen von A. Herrmann im Vergleich zur Ludwig'schen Methode zu hohe Resultate *), dürfte sich jedoch besonders da empfehlen, wo es — wie bei klinischen Untersuchungen oder bei Reihen von vergleichenden Bestimmungen — nicht auf absolute Genauigkeit ankommt und nur eine Orientirung im Wechsel der Ausscheidungsverhältnisse der Harnsäure angestrebt wird, weil sie sehr leicht ausführbar sei und nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Nach Haycraft wird zur Bestimmung der Harnsäure im Harne folgendermassen verfahren: Man trägt in 25 cc Harn etwa 1 g doppeltkohlensaures Natron ein, macht ihn mit Ammoniak stark alkalisch und fügt etwas ammoniakalische Silberlösung hinzu. Den Harnsäureniederschlag filtrirt man auf einem aus Glasscherben und Asbest zusammengestellten Filter mittelst einer Saugpumpe ab, wäscht ihn, bis er frei von Silber ist, löst ihn darauf auf dem Filter in Salpetersäure von 20 bis 30 %, die durch Kochen von salpetriger Säure befreit ist, wäscht die Lösung aus dem Filter und titrirt in der Lösung das Silber nach Volhard mit Centinormalrhodanlösung. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung mit 0,00168 multiplicirt, giebt die Menge der in 25 cc Harn enthaltenen Harnsäure in Grammen an. (**19**, 1889. p. 377; **36**, 1889. p. 554.)

Ueber das *Vorkommen der Harnsäure im Harne der Herbivoren.* Franz Mittelbach hat die Harne von 42 Herbivoren einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dass sämmtliche Harnsäure enthielten. (**129**, 1888. 12. p. 6; **19**, 1889. p. 83.)

Ueber eine *neue Harnsäure-Reaction* nach Denigès s. Jahresber. 1888. p. 270; auch **19**, 1889. p. 224.

Zur *Synthese der Harnsäure* von Behrend und Roosen. (**7**, 251. p. 236; **134**, 1889. p. 366.)

Zur *Bestimmung des Harnstoffs nach der Bunsen'schen Methode* von E. Pflüger und Leopold Bleibtreu. Verfasser stellen nach einer grossen Anzahl von Untersuchungen fest, dass die Bunsen'sche Analyse nach Ausfällung der Extractivstoffe mit Wolframphosphorsäure, wenn nicht nur das präformirte Ammoniak, sondern auch die präformirte Kohlensäure in der eingeschmolzenen Mischung berücksichtigt wird, auf 1 Mol. Kohlensäure genau 2 Mol. Ammoniak giebt. (Aus Arch. f. Physiolog. d. **14**, 1888. p. 1037.)

Zum *Nachweis von Harnstoff* giebt E. Lüdy folgende sehr

---

*) Baftalowski (Jahresber. 1888. p. 270) hat ein gerade entgegengesetztes Urtheil über den Werth der beiden Methoden gefällt. Beckurts.

Digitized by Google

scharfe Methode an: Die auf Harnstoff zu prüfende Flüssigkeit wird zur Syrupconsistenz verdampft, mit Alkohol ausgezogen und dieser alkoholische Auszug mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in reichlicher Menge versetzt. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, übergiesst sodann mit Alkohol, erwärmt kurze Zeit, giesst den Alkohol ab und wiederholt dies mehrmals, bis alle in Alkohol löslichen Stoffe entfernt sind und auch überschüssig zugesetzter Nitrobenzaldehyd verschwunden ist, was man daran erkennt, dass der Alkohol mit Phenylhydrazinlösung keine Farbenreaction mehr zeigt. Enthielt die zu prüfende Flüssigkeit Harnstoff, so hinterbleibt als Condensationsproduct das Nitrobenzilidendiureïd in Form eines weisslichen, pulverigen Körpers, welcher sehr intensiv an den Wänden der Porzellanschale haftet. Man versetzt nun den Rückstand mit wenig verdünnter Lösung von salzsaurem Phenylhydracin, giebt 5 bis 10 Tropfen einer etwa 10 %igen Schwefelsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. War der Rückstand wirklich Nitrobenzilidendiureïd, so röthet sich die Flüssigkeit sogleich in Folge der Bildung des Phenyloxazons des o-Nitrobenzaldehyds. Die Methode gestattet die Nachweisung der kleinsten Menge Harnstoff. (**36**, 1889. p. 681.)

Die *Fowler'sche Methode zur Bestimmung des Harnstoffs* beruht auf der Erniedrigung des specifischen Gewichts, welche ein Harn nach der Zersetzung des Harnstoffs durch eine Natriumhypochloritlösung von bekanntem specifischen Gewicht erleidet. — Man vermischt 1 Unze Urin, dessen specifisches Gewicht genau festgestellt ist, mit 7 Unzen Natriumhypochloritlösung von ebenfalls genau bekanntem specifischen Gewicht. Nach 2—3 Stunden wird das specifische Gewicht der Mischung ermittelt und diese Zahl von dem mittleren specifischen Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeit abgezogen. Die Differenz mit 0,77 multiplicirt giebt den Procentgehalt an Harnstoff an. Beispiel: Spec Gew. 1020 × 1 Vol. = 1020; dasjenige der Natriumhypochloritlösung 1025 × 7 Vol. = 7175. — 1020 + 7175 = 8195 : 8 = 1024 mittl. spec. Gew. — 1022 = Differenz 2. — 2 × 0,77 = 1,54 % Harnstoff. (**134**, 1889. p. 490.)

Harnstoffbestimmung im Urin geschieht quantitativ am schnellsten und einfachsten durch Messen des Stickstoffs, welcher aus dem Harnstoff gebildet wird, wenn man denselben mit unterbromigsaurem Alkali in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali zersetzt. Da beim Messen des Volumens des entwickelten Stickstoffs die Beobachtung der Temperatur und des Luftdrucks durchaus nicht vernachlässigt werden dürfen, hat F. Seiler zur Erleichterung der Bestimmungen in einer grossen Tabelle alle die Gewichte in Grammen ausgedrückt zusammengestellt, welche 1 cc des entwickelten Stickstoffs bei allen Temperaturen von 5—20° und für jeden Luftdruck von 700—740 mm enthält. (**116**, 1889. durch **134**, 1889. p. 783.)

Zur *quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn* eignet

Digitized by Google

sich die von Nencki verbesserte optische Methode von Jaksch: In ein 5 bis 6 cm breites Glas werden 2 cc einer $^1/_{10}$ %igen Lösung von Jod in Jodkalium und 3 cc einer mittelstarken Natronlauge gebracht. Das Gefäss wird auf weisses Papier, an dem in Entfernung von 4 mm von einander einige 2 mm starke Striche mit Tinte in Gitterform angebracht sind, gestellt. Dann wird aus einer Bürette wässerige Acetonlösung (0,25 g im Liter) so lange zugegossen, bis das schwarze Gitter dem von oben schauenden Auge unsichtbar wird, was in Folge des sich bildenden Niederschlages von Jodoform eintritt. Die Schlussreaction ist sehr markant; ein, höchstens zwei Tropfen der Acetonlösung mehr und das Gitter wird unsichtbar. Angenommen, dass 18,5 cc der Acetonlösung genügen, um das Gitter unsichtbar zu machen, so enthalten dieselben 0,004625 g reinen Acetons, denn so viel Aceton ist nöthig, um mit der oben angegebenen Menge von Jod die zum Unsichtbarwerden des Gitters nöthige Quantität von Jodoformkrystallen herzustellen. Will man Aceton im Harn bestimmen, so muss der Harn zuerst destillirt werden. Zu diesem Zwecke nimmt man 100 cc Harn, setzt 3 cc Salzsäure hinzu, giesst die Lösung in einen Kolben, destillirt 90 cc über und vermischt das Destillat mit Wasser zur ursprünglichen Quantität (100 cc). Nach Titration der Jodjodkalilösung und des Natriumhydrats mit Acetonlösung giesst man in jenes oben angegebene Gefäss, das gut gewaschen und getrocknet sein soll, dieselbe Quantität der Jod- und Natriumhydrat-Lösung, wie oben angegeben, das Glas wird nun auf das Gitter gestellt und der destillirte Harn hineintitrirt. Wurden z. B. aus der Bürette 5 cc acetonhaltigen Harns herausgelassen, um die zum Unsichtbarwerden des Gitters nöthige Quantität des Niederschlages zu bilden, so ist die Berechnung des Acetons in diesem Falle ganz einfach: Bei der ersten Titrirung wurde gefunden, dass 0,004625 Aceton (= 18,5 cc Acetonlösung) nöthig sind, um das Gitter durch den sich bildenden Niederschlag unsichtbar zu machen, bei der zweiten Untersuchung genügten aber 5 cc zu demselben Zwecke, folglich enthalten 5 cc Harn dieselbe Menge von Aceton, welche in 18,5 cc der titrirten Acetonlösung vorhanden war, d. i. 0,004625. Der Gehalt kann also leicht durch folgenden Ansatz: 5:0,004625 = 100:X berechnet werden. Bei jeder Untersuchung muss dasselbe Gefäss, dasselbe Gitter und dieselbe Jod- und Natriumhydrat-Lösung benutzt werden, welche zur Titration der künstlich bereiteten reinen Acetonlösung gedient haben. Der mehr als 0,1 % Aceton enthaltende Harn muss so verdünnt werden, dass die gebrauchte Quantität des Harns zwischen 10 und 15 cm sich befindet. (**117**, 1888. p. 1007; **36**, 1889. p. 163.)

Zur *Ammoniakbestimmung im Harn* nach C. Wurster s. Jahresber. 1888. p. 267; auch **19**, 1889. p. 560.

Zum *Nachweis anorganischer Salze in durch Gallenfarbstoff stark gefärbtem Harn* empfiehlt E. Modigliano behufs Zerstörung des Farbstoffs Zusatz von Kaliumpermanganat. Zu je 1 cc Harn

Digitized by Google

sind 2 Tropfen Salpeter- oder Salzsäure und 2 Tropfen einer 4 %igen Permanganatlösung zu geben, worauf die Entfärbung bald eintritt. In dem so präparirten Harne, welcher vollständig klar und fast farblos wie diabetischer Harn ist, lassen sich die anorganischen Verbindungen (Sulfate, Phosphate etc.) wie üblich bestimmen. (**87**, 1889. No. 1; **19**, 1889. p. 519; **36**, 1889. p. 391.)

Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe wurden von E. Brücke genau studirt. Erstere ist das bequemste Mittel zur Entdeckung selbst der geringsten Mengen von Blut im Harn. Man giebt zu 5 bis 6 cc Harn etwa 1 cc eines Terpentinöles, welches am Korkstöpsel bereits Spuren seiner bleichenden Wirkung zurückgelassen hat, schüttelt und fügt dann 1 cc Guajaktinctur hinzu. An der Grenzschicht tritt eine Bläuung ein, welche sich durch Schütteln verbreitet. Ist die Blutmenge sehr gering, so muss man länger schütteln und dann absetzen lassen. Diese Probe ist indess nur dann direct anwendbar, wenn der Harn eiterfrei ist, anderenfalls bläut er sich auch, wie Vitali gefunden hat, wenn kein Blut darin ist. — Verfasser gelangte zu folgenden Ergebnissen: 1. Die van Deen'sche Reaction tritt mit frisch bereiteter wie auch mit älterer, der Luft und dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzter Guajaktinctur ein; indes eignet sich letztere besser zur Untersuchung des Harns. 2. Die Tinctur muss mit kalt bereitetem Malzauszuge oder kalt bereiteter Mimosen-Gummilösung sofort deutlich und entschieden blau werden. 3. Man muss nach Vitali die Tinctur zuerst allein zusetzen und beobachten, ob Bläuung eintritt oder nicht. 4. Tritt keine Bläuung ein, so kann man die van Deen'sche Probe ohne Weiteres vollenden. 5. Erzeugt schon die Tinctur für sich Bläuung, so filtrirt man durch ein doppeltes oder dreifaches Filter und giebt die Tinctur auf den Filterrückstand, der sich bei Anwesenheit von Eiter im Urin blau färbt (Vitali's Probe). Durch mikroskopische Prüfung der im Glase verbliebenen letzten Tropfen wird dann die Diagnose ganz sicher gestellt. 6. Das Filtrat prüft man mit der Tinctur; bläut es sich nicht, so kann man die van Deen'sche Probe durch Zusatz von Terpentinöl vollenden. 7. Bläut das Filtrat die Tinctur noch, so kocht man es und setzt zu einer mittelst kalten Wassers schnell abgekühlten Probe der gekochten Flüssigkeit etwas Tinctur. Bläut sie sich nicht mehr, so kann man jetzt die van Deen'sche Reaction durch Hinzufügen von Terpentinöl beendigen. Nur eine in der ersten oder zweiten Minute auftretende Bläuung darf dann auf Blut bezogen werden, nicht aber Bläuungen, die erst nach 10 und mehr Minuten sichtbar und dann langsam deutlicher werden. 8. Bläut die Flüssigkeit auch nach dem Kochen die Tinctur noch ohne Terpentinölzusatz, so enthält der Harn entweder irgend eine vorläufig nicht näher bekannte Substanz, welche die Tinctur allein bläut und ihre Wirksamkeit durch Kochen nicht verliert, oder der Harn enthält Blut, und man befindet sich in dem von Schönbein erwähnten, vom Verfasser jedoch nie beobachteten Falle, dass man mit einer Tinctur arbeitet, welche für sich allein durch Blut

Digitized by Google

gebläut wird. Diesen Fall kann man ausschliessen, wenn man die fragliche Tinctur zuvor mit etwas gewässertem Blute prüft. 9. Harn, der bei van Deen's Probe bläut, diese Fähigkeit aber durch Kochen verliert, enthält weder Blut noch Hämoglobin, Methämoglobin oder Hämatin. (**84**, 1889. p. 129; **19**, 1889. p. 653.)

Zum *Nachweis von Eiter im Harn* lieferte Pribram einen Beitrag. Derselbe fand einen bequemen und werthvollen, differential-diagnostischen Behelf zur Unterscheidung zwischen Albuminurien mit Eiterung (Pyelitis, Cystitis etc.) und solchen aus anderen Ursachen (Nephritis etc.), der sich für Zwecke des Praktikers zu vorläufiger Untersuchung eigne in Anwendung der Eiterprobe nach Donné. Dieselbe besteht bekanntlich darin, dass eiteriges Harnsediment mit Aetzkali eine homogene, gallertige, rotzähnliche Masse giebt. Pribram beobachtete nun selbst bei geringem Gehalt des Harns an Eiter, dass der Harn auf Zusatz von Aetzkali statt der gewöhnlichen, flockigen Fällung oder Trübung (Phosphate) regelmässig eine stockende, Gasblasen einschliessende Gallerte gab, die sich erst nach längerer Zeit zu gröberen Flocken zusammenballte. (**121**, 1888. p. 545; **36**, 1889. p. 139.)

Ueber die *densimetrische Bestimmung des Eiweisses im Harn* nach H. Záhor s. Jahresber. 1888. p. 272; auch **19**, 1889. p. 376 und **36**, 1889. p. 434.

Zur *Prüfung des Harns auf Eiweiss* empfiehlt Cohen 1. eine Lösung von Wismuthjodid-Jodkalium, dargestellt nach der Angabe von Fron (2,0 Bismut subnitric., 20,0 Aqua dest., 7,0 Kalium jodatum, dazu 20 Tropfen Salzsäure); zur Anstellung der Reaction wird der Harn stark mit Salzsäure angesäuert; 2. mit Essigsäure angesäuerte Lugol'sche Jodlösung*) (1 Theil Lugol'sche Lösung, 4 Theile Wasser, 5 Theile starke Essigsäure). Man setzt zum Harn so viel von dieser Lösung, dass er deutlich gelb erscheint. Bei vergleichenden Versuchen mit anderen bekannten Eiweissreagentien zeigten sich diese beiden Reactionen jenen an Feinheit überlegen. (**33**, 1889. Nr. 5; **36**, 1889. p. 165 u. 508.)

Neue Methode zur annähernden Bestimmung des Eiweisses im Harn nach Christensen. Der Harn wird mit Gerbsäurelösung gefällt und der erzeugte Niederschlag durch Gummi in der Schwebe gehalten. Durch Vergleichen der Trübung wird der Gehalt des Harns an Eiweiss abgeschätzt. Für eine annähernde Bestimmung erscheint das Verfahren, zu dem auch noch ein besonderer Apparat, Albuminometer, benutzt wird, zu umständlich. (Virchow's Arch. 1889. p. 128; **38**, 1889. Rep. p. 135; **36**, 1889. p. 434.)

Als *neues Eiweissreagens* wird von G. Roch *Salicylsulfonsäure* empfohlen. Nach seinen Versuchen kann man vermittelst der

*) Lugol'sche Lösung besteht aus 1,875 g Kalium jodatum, 1,25 g Jod und 30,0 g Wasser.

Digitized by Google

Sulfosalicylsäure 0,5 mg Hühnereiweiss, welches in 10 cc Wasser gelöst ist, gut nachweisen. Zum Nachweis des Eiweisses im Harn eignete sie sich deshalb gut, weil alle anderen im Harn vorkommenden Stoffe, wie Pepton, Traubenzucker, Harnstoff, Harnsäure gelöst bleiben und nur das Eiweiss gefällt wird. Es genügt dem Harn einige Krystalle der sich leicht lösenden Säure zuzusetzen, worauf eine Trübung oder gar Fällung die Anwesenheit von Eiweiss anzeigt. (**36**, 1889. p. 549; **134**, 1889. p. 644; **19**, 1889. p. 998.)

Eine *neue Reaction auf Eiweisskörper* fand auch C. Reichl. Zur Ausführung derselben gehören mässig concentrirte Schwefelsäure (1 Theil Säure, 1 Theil Wasser), eine verdünnte alkoholische Lösung von Benzaldehyd und eine wässerige Lösung von Ferrisulfat. Setzt man zu einem Eiweisskörper 2—3 Tropfen der alkoholischen Benzaldehydlösung, reichlich Schwefelsäure der angegebenen Stärke und einen Tropfen Ferrisulfatlösung, so tritt entweder nach einigem Stehen eine dunkelblaue Färbung ein, oder sofort, wenn erwärmt wird. — Prüft man Eiweisslösung mit einer wässerigen Lösung von Salicylaldehyd, mit halbconcentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung und erwärmt, so erscheint nach kurzer Zeit die anfangs farblose Flüssigkeit tiefblau gefärbt. Aehnlich färbt auch unter denselben Bedingungen Benzoylchlorid. (**84**, 1889. p. 317; **19**, 1889. p. 851; **134**, 1889. p. 550; **36**, 1889. p. 508.)

Ueber eine *Fehlerquelle beim Eiweissnachweis im Harn*. Ein neuer Eiweissstoff, auf den von Marsault und Languepin bereits aufmerksam gemacht worden ist und der auch von Plicque und Patein beobachtet wurde, kann leicht zu Täuschungen beim Nachweis und bei der Bestimmung von Eiweiss im Harn führen. Der betreffende neue Eiweisskörper gerinnt durch Hitze, wird gefällt durch Alkohol, Salpetersäure, Kaliumferrocyanid, Essigsäure u. s. w., zeigt also die gleichen Eigenschaften wie das gewöhnliche Eiweiss und unterscheidet sich nur dadurch von jenem, dass er, durch Hitze coagulirt, auf Zugabe einiger Tropfen Essigsäure wieder aufgelöst wird. Patein macht darauf aufmerksam, dass Harne, die diesen neuen Eiweisskörper enthalten, gar nicht so selten sind, als man nach der bisherigen Unbekanntschaft mit demselben etwa vermuthen möchte. Wenn in einem mit Essigsäure höchst schwach angesäuerten Harn durch Kochen ein Niederschlag entstand, der sich bei weiterem Zusatz von Essigsäure auflöste, so wurde dieser Niederschlag bisher für von Phosphaten hervorgerufen angesehen und der Harn als „eiweisfrei" erklärt. Das gleiche Verhalten (sich in Essigsäure zu lösen) zeigt aber, wie oben schon gesagt, der neue Eiweisskörper. Nach Patein wird derselbe durch Salpetersäure gefällt, so dass hierin ein Mittel zu seiner Erkennung gegeben ist, indem das essigsaure Filtrat von dem durch Hitze ausgeschiedenen Eiweiss mit Salpetersäure versetzt und zum Kochen gebracht wird, wobei, falls der neue Eiweisskörper zugegen war, ein Niederschlag entsteht. Da

Digitized by Google

der Gegenwart des neuen Eiweisskörpers im Harn möglicherweise eine besondere diagnostische Bedeutung zukommt, so empfehlen Patein und Plicque noch, dass man bei Harnuntersuchungen die beiden Eiweissstoffe getrennt namhaft machen und bestimmen soll. Boymond bestätigt diese Angaben (Rép. de pharm. 1889, 433) und räth gleichzeitig das von Raabe bereits früher empfohlene Eiweissreagens Trichloressigsäure anzuwenden, das mit der neuen Eiweissart Fällung (am besten als Zonenreaction) giebt und auch im Allgemeinen sehr handlich ist, da es in Substanz oder als Lösung angewendet werden kann. Boymond giebt (ebenda) Mittheilung davon, dass eiweisshaltiger Harn nach dem Schütteln mit durch Salzsäure gewaschenem Talkpulver oder Thierkohle, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Magnesiumcarbonat, gebrannter Magnesia, Wismuthsubnitrat nach dem Filtriren durch Kochen nicht mehr gefällt wird, da die genannten Körper das Eiweiss zurückhalten. (**36**, 1889. p. 693.)

Harnfarbstoff. Beim Kochen mit Salpetersäure nehmen manche Urine eine tief dunkelrothe Färbung an, die allmälig unter Aufschäumen sich in Rothgelb und Gelb verwandelt. Salzsäure giebt in solchen Fällen ähnliche, nur viel schwächere Färbungen. Neutralisirt man so behandelten Harn mit Kalilauge, so tritt allmälig wieder die rothbraune Färbung auf. Rosenbach hat gefunden, dass das Auftreten dieser Reactionen eins der constantesten Zeichen schwerer Darmaffectionen verschiedener Art ist. (**117**, 1889. p. 5; **36**, 1889. p. 62.)

Hierzu bemerkt E. Salkowski, dass die beschriebene Reaction jedem concentrirten Urin zukommt, und dass sie auf der spaltenden, bezw. oxydirenden und der nitrirenden Einwirkung der Salpetersäure auf die im Harn vorkommenden aromatischen Verbindungen beruht. Bei gewissen Darmkrankheiten wird nun die Menge der aromatischen Substanzen im Harn beträchtlich vermehrt und dann wird die von Rosenbach geschilderte Reaction auch in besonders starkem Grade eintreten. Ob dieselbe jedoch geeignet ist, in diagnostischer Hinsicht die einfachen und eleganten Proben auf Indican und Phenol zu ersetzen, das scheint Salkowski noch zweifelhaft. (**117**, 1889. Nr. 10; **134**, 1889. p. 184.)

Ueber die *Bildung von flüchtigen Fettsäuren bei der ammoniakalischen Harngährung* von E. Salkowski s. Jahresber. 1888. p. 279; auch **19**, 1889. p. 467.)

Oliver's Reagens auf Galle im Urin besteht aus einer Lösung von 2,0 pulverisirtem Pepton, 0,25 Salicylsäure, 30 Tropfen Essigsäure in 240,0 destillirten Wassers, welche bis zu voller Durchsichtigkeit filtrirt wird. In 4,0 dieser Lösung werden 20 Tropfen des zu untersuchenden Urins gethan, und bei Gegenwart von Galle in demselben bildet sich eine Opalescenz, welche dem Gehalte derselben entsprechend intensiv ausfällt. (**134**, 1889. p. 482.)

Ueber *Glykogen im Harn der Diabetiker* von Leube. Während im Harn Gesunder und an Diabetes insipidus Leidender kein

Digitized by Google

Glykogen nachweisbar ist, wurde dasselbe von Leube in einem Falle von Diabetes mellitus in folgender Weise nachgewiesen: Der Harn wurde direct in absoluten Alkohol gelassen, die Niederschläge gesammelt, getrocknet, mit destillirtem Wasser aufgenommen und dies so oft wiederholt, bis das wässerige Extract sich frei von Zucker erwies. Das Glykogen wurde dann sowohl durch Jodkalium als auch durch Ueberführung in Zucker (Kochen mit Schwefelsäure, Neutralisiren etc.) nachgewiesen (**119**, 1888. p. 24; **19**, 1889. p. 130.)

Zum *Nachweis von Jodoform im Harn* von Choay und Gautrelet. Dieselben haben den Harn von Menschen, die Jodoform innerlich genommen hatten, mit Aether ausgeschüttelt, um nach dem Verdunsten des Aethers die Jodoformkryställchen zu erhalten, welche sie bei gleicher Behandlung aus einem Harn, welchem künstlich Jodoform (1:16000) zugesetzt war, erhalten hatten. Choay konnte in Urinen von Typhus- und Tuberkulosekranken auf diese Weise niemals das Jodoform selbst, sondern nur Zersetzungsproducte desselben nachweisen. Gautrelet fand, dass an diesen negativen Resultaten die Art der Krankheit die Ursache war. Während bei Krankheiten, die einen alkalischen Harn bedingen, Jodoform in Folge der innerlichen erhöhten Zersetzungsvorgänge niemals als solches in den Urin übergeht, wird andererseits bei solchen Krankheiten, in welchen die innerlichen Verbrennungsvorgänge abgeschwächt sind (Gelenkrheumatismus) und ein saurer Urin erzeugt wird, Jodoform als solches im Urin stets nachzuweisen sein. (d. **134**, 1889. p. 730.)

Ueber den *Kohlensäuregehalt des menschlichen Harns* berichteten C. Wurster und A. Schmidt, s. Jahresber. 1888. p. 268; auch **19**, 1889. p. 609.

Die *Weyl'sche Kreatininreaction* kommt nach Beobachtungen von Guareschi auch verwandten Körpern, welche die Gruppe $-CH_2-CO-$ gebunden an 2 Atome Stickstoff enthalten, zu. Die Rothfärbung wird am besten erhalten, wenn zu der wässerigen Lösung der Substanz einige Tropfen Nitroprussidnatriumlösung und dann einige Tropfen Natriumcarbonatlösung gegeben werden. Beim Kochen mit überschüssiger Essigsäure geht die Farbe in Blau über. Hydantoin, Thiohydantoin und Methylhydantoin geben die Reaction ebenfalls, und zwar noch bei einer Verdünnung von 1:40000. Wird Harnstoff oder Sulfoharnstoff mit einer Amidosäure, welche ein Hydantoin bildet, zusammengeschmolzen, z. B. mit Glycocoll, Sarkosin, Alanin, so giebt das Product die Reaction. Substanzen, welche die Gruppe NH = enthalten, z. B. Guanin, Guanidin, Allantoin, Succinimid, geben die Reaction nicht. In gleicher Weise wie Kreatinin reagiren Aceton und Acetessigester. (d. **24**, 1888. R. 373; **36**, 1889. p. 332.)

Ueber *Pepsin-Fermentgehalt des normalen und des pathologischen Harns* von Stadelmann. Das im Harn der Fleischfresser enthaltene, in saurer Lösung Fibrin lösende Ferment ist wirklich Pepsin. Selbst in den schwersten, fieberhaften Krankheiten, bei

Digitized by Google

den schwersten Magenkranken, Diabetikern war stets Pepsin im Harn vorhanden; für diagnostische Zwecke scheint die Untersuchung des Fermentgehalts des Harnes werthlos zu sein. Natriumphosphat und Natriumchlorid wirken in Concentration von 0,002 % die Verdauung aufhaltend; schwefelsaure Salze schädigen die Verdauung in Concentration von 0,001 % erheblich. (Zeitschr. f. Biol. 1888. p. 208; **38**, 1889. Rep. p. 44; **36**, 1889. p. 282.)

Fehler bei directer Bestimmung von Phosphorsäure im Harn nach der Uranmethode von Denigés und Goutier Lalande. Dieselben empfehlen vorheriges Binden der freien Säure bezw. des Alkalis des Harns mittelst Natriumacetat bei sauren und mittelst Essigsäure bei alkalischen Harnen. Freie Essigsäure stört bekanntlich bei der Uranmethode nicht. (Bull. de la Soc. de pharm. de Bord. 1889. August; **36**, 1889. p. 719.)

Zum *Nachweis des Urobilins im Harn* nach Grimbert s. Jahresber. 1888. p. 279; auch **75**, 1888. T. 18. p. 481; **19**, 1889. p. 92; **36**, 1889. p. 200.

Zum *Nachweis von Harnzucker mittelst Safranin* nach L. Crismer s. Jahresber. 1888. p. 274; auch **19**, 1889. p. 34; **36**, 1889. p. 58.

Ueber die *Bestimmung von Harnzucker mittels Fehling'scher Lösung* nach H. Causse. Derselbe vermeidet die Ausscheidung von Kupferoxydul bei der Zuckerbestimmung dadurch, dass er auf 10 cc Fehling'scher Lösung 4 cc Lösung von Kaliumferrocyanid (1+1) zusetzt. An der Einfallstelle der Zuckerlösung entsteht eine Ausscheidung von Kupferoxydul, die sich sofort wieder löst; schliesslich ist die Flüssigkeit farblos. (S. auch Jahresber. 1888. p. 278.) (Bull. de la soc. chim. 1888. p. 625; **36**, 1889. p. 155; **19**, 1889. p. 475.)

Fehling'sches Reagens in Pastillenform empfiehlt Boymond zum Gebrauche der Aerzte in der ambulanten Praxis. 35 g Kupfervitriol und 175 g Seignettesalz werden getrocknet, sodann gepulvert und gut gemischt. Aus dem Gemisch formt man Pastillen von etwa 0,2 g Gewicht. Andererseits stellt man Pastillen von Aetzkali dar, am besten jedenfalls, indem man geschmolzenes Kalihydrat nach Art der Zuckerplätzchen rotulirt. Zum Gebrauche löst man 2 Pastillen des Kupferseignettesalzes und 1 Kalihydratpastille in 8—10 cc Wasser und erhält so eine Fehling'sche Lösung ex tempore. (**75**, 1889. T. 20. p. 67; **19**, 1889. p. 952; **134**, 1889. p. 428.)

Ein von Roberts bereits im Jahre 1861 angegebenes Verfahren zur *Bestimmung von Harnzucker* empfiehlt Guttmann abermals als einfach, sehr praktisch und leicht anwendbar. Dasselbe beruht auf der Feststellung des specifischen Gewichtes des Harns vor und nach der Gährung mit Presshefe. Die Differenz wird durch einen bestimmten Quotienten dividirt, wodurch man den Procentgehalt des Harns an Zucker erhält. Dieser Quotient ist 4,3; im Allgemeinen weicht das Ergebniss nach dieser Methode von dem wahren Werthe des Zuckergehaltes nicht mehr als um

Digitized by Google

0,1—0,2 % ab. Ein Unterschied in der Temperatur bei der ersten und zweiten Bestimmung des specifischen Gewichtes von 3° verändert dasselbe um 1 Theil in der 3. Decimalstelle. Der Harn soll mindestens 0,5 % Zucker enthalten; unter diesem Gehalte ist das Resultat unsicher. (D. Med.-Ztg. 1889. p. 1095; **36**, 1889. p. 765.)

Eine *neue, rasch ausführbare Methode der quantitativen Harnzuckerbestimmung mit* $^1/_{10}$*-Normal-Kupfer-Kali-Lösung* empfiehlt Jean E. Politis. Bei Zuckerbestimmungen mit Fehling'scher Lösung ist das Endresultat häufig nicht deutlich erkennbar, Verfasser schlägt deshalb vor, die Bestimmung mit einem Ueberschusse von $^1/_{10}$-Normal-Kupfer-Kali-Lösung auszuführen und nach der Reduction den Ueberschuss des Kupfers nach der Methode von de Haen mit Jodkalium und Natriumthiosulfat zu titriren. Zur Ausführung dieser Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich: 1. $^1/_{10}$-Normal-Kupfer-Kali-Lösung. Cupr. sulfuric. cryst. 24,95, Tartar. natronat. 140,0, Natr. carbon. pur. 25,0, Aq. destill. q. s. ad 1000 cc. — 2. $^1/_{10}$-Normal-Natriumhyposulfitlösung. 24,8 Natriumhyposulfit in 1000 cc Wasser. — 3. $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung, in 1000 cc 12,7 Jod enthaltend, zur Einstellung der Natriumhyposulfitlösung. 50 cc der Kupfer-Kali-Lösung werden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 10 cc der ca. $^1/_{10}$ %igen Zuckerlösung zugesetzt, fünf Minuten lang gekocht, dann auf ein Volumen von 100 cc gebracht und genau 50 cc abfiltrirt. Das Filtrat wird schwach angesäuert, ein geringer Ueberschuss Jodkalium und etwas Stärkelösung zugesetzt und das, durch das nicht in Action getretene Kupfersulfat, in Freiheit gesetzte Jod mit der $^1/_{10}$-Normal-Natriumhyposulfitlösung bestimmt. Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Hyposulfitlösung von 25 subtrahirt ergiebt die Menge der durch 5 cc obiger Zuckerlösung reducirten Kupfer-Kali-Lösung. Z. B., man nimmt 50 cc $^1/_{10}$-Normal-Kupfer-Lösung und 10 cc eines diabetischen Harnes, der auf das Fünffache mit Wasser verdünnt ist, und verfährt in der oben angegebenen Weise. Zur vollständigen Entfärbung werden 11 cc Hyposulfitlösung verbraucht. Es wurden somit 25 — 11 = 14 cc Kupfer-Kali-Lösung durch die Hälfte der Zuckerlösung, d. h. durch 5 cc des fünffach verdünnten oder durch 1 cc des diabetischen Harnes reducirt. 1 cc Kupfer-Kali-Lösung entspricht 0,0036 Glykose, 14 cc entsprechen darnach 0,0504; der Harn enthält somit 5,04 % Glykose. (**75**, T. XX. 1889. p. 62; **19**, 1889. p. 951; **134**. 1889. p. 761.)

Die *Phenylhydrazinprobe* zum Nachweis von Zucker hat nach Thierfelder den Fehler, dass sie auch mit der im Harne vorkommenden Glykuronsäure eine aus gelben Nadeln bestehende, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Verbindung giebt. J. Geyer hat diese Angaben Thierfelder's an sicher zuckerfreiem Harn bestätigen können. (**94**, 1889. p. 43; **134**, 1889. p. 683; **36**, 1889. p. 711.)

Unter dem Namen *„Glycosometer“* empfiehlt M. Arndt eine

Digitized by Google

Modification des bereits lange bekannten kleinen Apparates zur Anstellung der qualitativen Gährungsprobe behufs Nachweises von Zucker im Harn, welcher dann später von M. Einhorn auch für quantitative Bestimmungen empfohlen wurde und so unter dem Namen „Einhorn's Gährungs-Saccharometer" von Neuem auftauchte. Während bei dem Gährungs-Saccharometer die in dem geschlossenen Schenkel entwickelte Gasmenge gemessen und zur approximativen Schätzung des vorhandenen Zuckergehaltes benutzt wurde, wird bei dem Arndt'schen Apparat durch die im kugeligen Gefäss entwickelte Kohlensäure die Flüssigkeit in dem Schenkelrohre in die Höhe getrieben und aus der Höhe des Standes dieser auf die vorhandene Zuckermenge geschlossen; die Röhre ist mit einer Skala versehen, welche den Gehalt in Procenten direct angiebt. Bei Anwendung des Apparates werden 10 cc des 10fach verdünnten Harns mit ca. 0,5 g Presshefe und 4—5 Tropfen einer concentrirten Weinsäurelösung in einem Reagensglas tüchtig durchgeschüttelt, hierauf in den kugeligen Theil des Apparates gebracht, der kugelige Theil etwas nach links geneigt und durch mehr oder weniger tiefes Eindrücken des Gummistöpsels die Flüssigkeit genau auf den Nullpunkt der Skala eingestellt. In die U-Röhre werden dann 10 cc destillirtes Wasser bis zum Theilstriche eingefüllt. Die Entwickelung der Kohlensäure geht am besten bei einer Temperatur von 25—30° C. von Statten. Nach 3—4 Stunden ist die Gährung vollendet und man kann nun, nachdem der Apparat einige Zeit bei einer Temperatur von 18° C. (bei welcher die Skala justirt wurde) gestanden, direct den Gehalt an Traubenzucker in Procenten ablesen. (d. **36**, 1889. p. 442.)

Methoden zum *Nachweis der Glykose* von Ch. O. Curtman. (**101**, 1889. p. 29.)

Zur *Kenntniss der Kohlehydrate im normalen Harn* von N. Wedenski. Die alte Streitfrage, ob der normale Harn Kohlehydrate enthält, ist in neuerer Zeit, besonders durch die Arbeiten von L. von Udránszky, zu einem endgültigen Abschlusse gelangt und das Vorkommen von geringen Mengen von Kohlehydraten im normalen Harn mit Sicherheit festgestellt (s. unter Furfurol). Dagegen fehlen bisher noch genauere Ermittelungen über die Natur dieser Kohlehydrate im Harn. Landwehr hat im Jahre 1885 ein dextrinartiges Kohlehydrat, das thierische Gummi, dargestellt und Baumann fand, dass die Kohlehydrate aus sehr verdünnten wässerigen Lösungen leicht in Form ihrer ganz unlöslichen Benzoylverbindungen abgeschieden werden können und dass jeder normale Harn beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge Niederschläge solcher Benzoylverbindungen liefert. Verfasser hat nun diese Beobachtungen Baumann's weiter geführt und empfiehlt zur Abscheidung der Kohlehydrate aus dem Harn, den frischen Harn mit wenig Natronlauge zu versetzen und von den ausgeschiedenen Phosphaten abzufiltriren, dann zu dem Filtrate (auf 100 cc des Harns) weitere 25 bis 40 cc Natronlauge

Digitized by Google

von 10—12 % zuzusetzen und zugleich 3—5 cc Benzoylchlorid hinzuzufügen, dann diese Mischung so lange zu schütteln, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Die Menge der zu verwendenden Natronlauge ist immer abhängig von der Menge des Benzoylchlorids und hat man dabei zu beachten, dass nach Beendigung der Einwirkung die Reaction der Flüssigkeit stets alkalisch sei. Während des Schüttelns wird das Gefäss mit kaltem Wasser gekühlt. Der gebildete Niederschlag stellt ein schwach gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver dar, das bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auf dem Filter ausgewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet wird. Bei 40° beginnt er zu erweichen, schmilzt aber erst über 60°. Die Menge der Benzoylverbindungen, welche aus dem Harn gewonnen werden können, ist sowohl bei verschiedenen Personen als auch bei ein und derselben Person je nach Tageszeit und anderen Bedingungen ungleich. Die Ausbeute betrug 0,138—1,309 g auf 100 cc Harn. (d. **19**, 1889. p. 372).

II. Aromatische Verbindungen.

a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Acetanilid (Antifebrin). Zur *Unterscheidung des Acetanilids vom Phenacetin* lässt E. Hirschsohn (s. auch Jahresber. 1888. p. 294) Antifebrin mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur schütteln und dem Filtrat Bromwasser zusetzen; es tritt Entfärbung ein und es scheiden sich Krystalle des bei 165° schmelzenden Bromparacetanilids ab. Phenacetin giebt unter gleichen Umständen weder Entfärbung noch Ausscheidung von Krystallen; gut nachweisbar sind noch 5 % Antifebrin im Phenacetin. (**36**, 1889. p. 241; **19**, 1889. p. 124; **134**, 1889. p. 23.)

Zur *Auffindung des Antifebrins im Phenacetin* schlägt M. J. Schröder eine Methode vor, die darauf beruht, dass das Antifebrin zunächst in Anilin, dieses dann in Phenol übergeführt und als solches durch das Plugge'sche Reagens (eine Lösung von Merkuronitrat, die ein wenig salpetrige Säure enthält) erkannt wird. Man kocht in einem Reagircylinder 0,5 g Phenacetin mit 5—8 cc Wasser, lässt erkalten, wobei das Phenacetin zum grössten Theile wieder auskrystallisirt, und filtrirt. Das Filtrat kocht man mit etwas Kaliumnitrat und verdünnter Salpetersäure, fügt dann einige Tropfen des Plugge'schen Reagens hinzu und kocht von Neuem. Entsteht jetzt keine rothe Färbung, so liegt kein Antifebrin vor, oder doch unter 2 %. (Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxikol. 1889. p. 11; **19**, 1889. p. 226; **134**, 1889. p. 57; **36**, 1889. p. 242.)

Eine von Ed. Ritsert zur Unterscheidung des Phenacetins vom Acetanilid angegebene Reaction, nach welcher das Phenacetin in kalter conc. Schwefelsäure aufzulösen und dieser Lösung einige Tropfen conc. Salpetersäure zuzufügen sind, ist nach Kr. nicht

Digitized by Google

zur Unterscheidung brauchbar. Die dabei sich bildende gelbe Substanz soll nach R. dem Phenacetin, nicht aber dem Antifebrin eigenthümlich sein; mit Antifebrin bildet sich aber nach Kr. gelbes Nitroacetanilid. (**134**, 1889. p. 98 u. 137; **36**, 1889. p. 241.)

Die von Ritsert für die obige Reaction gegebene Fassung enthält einen den Irrthum erklärenden Schreibfehler; die Reaction, welche übrigens durch Phenacetin, nicht aber durch Acetanilid hervorgerufen wird und mithin zum Nachweis von Phenacetin im Acetanilid aber nicht umgekehrt dienen kann, muss nach R. in folgender Weise vorgenommen werden: Löst man Phenacetin in concentrirter Schwefelsäure kalt auf und setzt von dieser Lösung einige Tropfen zu concentrirter Salpetersäure, so entsteht ein citronengelber Farbstoff; Acetanilid dagegen bildet bei gleicher Behandlung nicht das gelbe Nitroderivat, sondern die Mischung bleibt farblos, bei sehr concentrirten Lösungen mit schwach grünlichem Schimmer. Die Reaction ist für Phenacetin so scharf, dass 2 Tropfen einer 0,5 %igen Lösung, also 0,0006 g in 1 cc Salpetersäure, eine ganz deutliche citronengelbe Färbung hervorrufen. (Die „Pharm. Zeit.“ bemerkt zu dieser Angabe, dass die Reaction als eine besonders scharfe bezw. charakteristische nicht anzusehen sein dürfte, da auch beim Antifebrin nach einiger Zeit eine gelbe Färbung auftritt.) (**134**, 1889. p. 175; **19**, 1889. p. 320; **36**, 1889. p. 242.)

Die nach *innerlicher Anwendung von Antifebrin entstehenden Ausscheidungsproducte* studirte Mörner. Der Harn wurde zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit 90—93 %igem Alkohol ausgezogen, der Verdunstungsrückstand mit Aether behandelt und dann eine warm gesättigte alkoholische Lösung von Oxalsäure hinzugefügt. Das Kaliumäthyloxalat und -Aethylsulfat bilden dann Verbindungen, welche durch Umkrystallisation gereinigt werden können. Antifebrin wird im Organismus zu Paracetamidophenol oxydirt und als Aethylsulfatverbindung abgeschieden. Eine im Ausscheidungsproducte beobachtete stark linksdrehende Substanz ist wahrscheinlich ein Derivat der Glykuronsäure. (Amer. Drugg. 1889. p. 135; **19**, 1889. p. 1050.)

Fälle von Antifebrinvergiftungen theilten Pauschinger sowie E. Fürth mit. (**19**, 1889. p. 803.)

Ueber *Acetanilid und Acettoluid und ihr Verhalten im thierischen Organismus* von M. Jaffe und P. Hilbert. (Zeitschr. f. phys. Ch. 1888. p. 4; **19**, 1889. p. 84.)

Methylacetanilid. Ueber die Zusammensetzung des von Dujardin-Beaumetz und Bardet unter dem Namen „*Exalgin*“ in den Handel gebrachten neuen Antineuralgicum machten die Genannten anfänglich so unklare Angaben, dass denselben nichts Positives zu entnehmen war. Einer weiteren Mittheilung von Bardet zufolge ist das Exalgin Methylacetanilid, d. h. Acetanilid, in welchem ein H der Amidogruppe durch die Methylgruppe CH_3 ersetzt ist. Methylacetanilid ist aber nichts Neues; Hepp stellte

Digitized by Google

es schon vor Jahren dar durch Einwirkung von Natriumacetanilid auf Methyljodid und A. W. Hofmann durch Einwirkung von Monomethylanilin auf Acetylchlorid. Das Methylacetanilid schmilzt nach Hepp bei 101—102°, nach Hofmann bei 104°, Bardet giebt den Schmelzpunkt zu 101° an; es bildet lange farblose Prismen, ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht löslich in schwach alkoholischem Wasser. Nach Bardet soll es in Gaben von 0,4, höchstens 0,8 g dem Antipyrin (in Gaben von 1,5–2,0 g) als Sedativum überlegen sein; es wird durch den Harn wieder ausgeschieden und bewirkt dabei eine Verminderung der täglichen Harnmenge, sowie bei Diabetes eine Verminderung der ausgeschiedenen Zuckermenge. Für die Anwendung empfiehlt Bardet folgende Formel: Methylacetanilid 2,5 g, Spiritus Menthae 15,0 g, Syrupi 30,0 g, Aquae 105,0 g. Täglich 1—3 Esslöffel voll zu nehmen. Jeder Esslöffel (15 g) enthält 0,25 g Methylacetanilid. (Les nouv. Remèdes 1889. p. 198; Pharm. Transact. 1889. p. 781; **75**, 1889. T. 19. p. 449; **19**, 1889. p. 605, 666 u. 716; **134**, 1889. p. 213 u. 289; **36**, 1889. p. 256 u. 310.)

Acetylphenylhydrazin. Das bis dahin unter dem Namen Pyrodin benutzte Präparat (s. Jahresber. 1888. p. 296) ist nicht reines Acetylphenylhydrazin gewesen, sondern ein Gemenge dieses mit anderen Substanzen. Reines Acetylphenylhydrazin wirkt nach Mittheilungen von Dreschfeld (bezw. O. Liebreich) viermal stärker als Pyrodin, seine Maximaldosis ist pro dosi et die 0,2 g. (Therap. Monatsh. 1889. p. 24; **91**, III. Ser. No. 962. p. 425; **36**, 1889. p. 12 u. 32; **19**, 1889. p. 141 u. 233; **134**, 1889. p. 15.)

Das reine Acetylphenylhydrazin ist später unter dem Namen *Hydracetin* in den Handel gebracht und wurde von J. D. Riedel dargestellt. Das Hydracetin bildet ein krystallinisches weisses, geruch- und fast geschmackloses Pulver, ist in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich. Es übt schon in verhältnissmässig kleinen Mengen stark antipyretische und schmerzlindernde Wirkungen aus. Nach Guttmann muss man mit der Dosirung sehr vorsichtig sein, die Gaben dürfen 5—10 cg im Tage nicht überschreiten, auch darf das Mittel nicht länger als 3 Tage hintereinander verabfolgt werden. Aeusserlich, in Form einer 10%igen Salbe, hat es sich gegen Psoriasis bewährt. Das Hydracetin besitzt stark reducirende Eigenschaften; aus alkalischer Kupferlösung wird bei Anwesenheit von Hydracetin sofort, schon in der Kälte, rothes Kupferoxydul und aus alkalischer Silberlösung metallisches Silber ausgeschieden. Quecksilberoxydsalze werden in Oxydulsalze übergeführt, besonders schnell beim Erwärmen oder bei Gegenwart eines Alkalis. Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze übergeführt. So entsteht in einer Mischung von Ferricyankaliumlösung und verdünnter Eisenchloridlösung nach Zusatz von Hydracetin sofort ein Niederschlag von Berliner Blau. Kaliumpermanganatlösung wird durch Hydracetin entfärbt, Platinchlorid zu metallischem Platin reducirt. Erwähnenswerth ist noch

Digitized by Google

eine schöne Farbenreaction des Hydracetins. Es löst sich nämlich in einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure (98+2) mit carminrother Farbe. — Bei mehreren Kranken, die einige Tage lang Hydracetin erhalten hatten, wurde der Harn auf etwa vermehrten Gehalt an reducirenden Substanzen untersucht. Eine solche Vermehrung schien indessen nicht vorhanden zu sein; im Harn fand sich ferner weder Hämoglobin noch Eiweiss. (Berl. kl. Wochenschr. 1889. p. 437; **134**, 1888. p. 320 u. 451; **19**, 1889. p. 605; **36**, 1889. p. 311 u. 341.)

Das Wort „*Hydrazetin*" dürfte jedenfalls die Natur der Verbindung besser charakterisiren als Hydracetin, wie in **134**, 1889. p. 493 ausgeführt wurde.

Zur *Unterscheidung von Exalgin, Methacetin, Phenacetin und Acetanilid* hat E. Ritsert folgende Reactionen angegeben. 1. Uebergiesst man in einem trockenen Reagirröhrchen 0,1 Methacetin oder Exalgin mit 1 cc kalter concentrirter Salzsäure, so erfolgt bei einigem Bewegen alsbald eine klare Lösung; Phenacetin auf gleiche Weise behandelt, bleibt als Krystallmasse ungelöst am Boden sitzen und löst sich auch nach längerem Schütteln nicht auf; Acetanilid löst sich zwar bei den angegebenen Mengenverhältnissen, scheidet sich aber, nachdem es gelöst ist, sofort wieder als das HCl-Salz vollständig aus, welchen Uebergang man beim Bewegen des Reagirröhrchens sehr deutlich beobachten kann. 2. Lässt man in die Lösung des Methacetins einen Tropfen concentrirter Salpetersäure fallen, so dass derselbe auf den Boden des Reagirröhrchens sinkt, und bewegt dann das Gläschen, um den Tropfen in der ganzen Flüssigkeit zu vertheilen, so färbt sich dieselbe braungelb, allmälig rothbraun werdend; die Phenacetinmischung ebenso behandelt wird erst nach einiger Zeit gelblich, nie rothbraun; die Exalgin- sowie die Acetanilidmischung bleiben stets farblos. — 3. Sehr verschieden sind die Verhältnisse der erwärmten und nicht erwärmten salzsauren Lösung in Bezug auf die Einwirkung 3 %iger Chromsäurelösung. Während die gekochten, wieder erkalteten und dann verdünnten Lösungen von Methacetin und Phenacetin durch einige Tropfen 3 %iger Chromsäurelösung blutroth gefärbt werden und Acetanilid sowie Exalgin gelb bleiben, tritt eine ganz andere Farbe auf, wenn man je 0,1 der Stoffe mit 5—6 cc kalter concentrirter Salzsäure übergiesst und mehr Chromsäurelösung, 15—20 Tropfen, rasch zugiesst und durchschüttelt. Methacetinlösung färbt sich sofort vollständig grünblau; Phenacetin bleibt einige Minuten rein gelb, um dann ebenfalls grün zu werden; Acetanilid wird erst nach mehreren Stunden grün; Exalgin bleibt gelb. — Mit Hilfe dieser letzten Reaction lassen sich nicht nur die drei Körper von einander unterscheiden, sondern dieselbe gestattet auch, die Vermischung von Phenacetin mit Methacetin nachzuweisen, denn sind Phenacetin nur geringe Mengen von Methacetin beigemischt, so färbt sich die Lösung sofort grünlich, während reine Phenacetinlösung einige

Digitized by Google

Minuten rein gelb bleibt. Eine wesentliche Bedingung zur Ausführung und zum exacten Eintreten der beschriebenen Reactionen ist, dass die oben angegebenen Mengen- und Zeitverhältnisse ganz genau eingehalten werden. — 4. Kocht man 0,1 Substanz mit 1 cc officineller Kalilauge und setzt nach dem Abkühlen 5—8 Tropfen $^1/_{10}$-Normalkaliumpermanganatlösung zu, so färbt sich die Methacetin-, Phenacetin-, wie auch die Exalgin- und die Acetanilidabkochung dunkelgrün in Folge Bildung vom Kaliummanganat. Diese grüne Farbe verschwindet sofort bei dem leichter oxydirbaren Methacetin, während sie in der Phenacetin- und Acetanilidabkochung längere Zeit hindurch bestehen bleibt. Acetanilid unterscheidet sich nun von Exalgin, Phenacetin und Methacetin bei dieser Behandlung sehr charakteristisch durch den widerlichen Geruch nach Carbylamin. — Die Reactionen sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

	I. 0,1 g Substanz mit 1 cc conc. kalter Salzsäure	II. Zur Lösung I 1 Tropfen conc. Salpetersäure zugesetzt	III. Lösung I gekocht, erkaltet und verdünnt mit 3 gtt. 3%iger Chromsäurelösung versetzt	IV. 0,1 g Substanz mit 5—6 cc kalter conc. HCl u. 1 cc 3%iger Chromsäurelösung versetzt	V. 0,1 g Substanz mit 1 cc Kalilauge gekocht, erkaltet, mit 5—8 gtt. $KMnO_4$ versetzt, färbt sich	VI. Schmelzpunkt
Exalgin	löslich	farblos bleibend	gelb	gelb bleibend	dunkelgrün, ohne Carbylamingeruch	100°
Methacetin	löslich	allmälig rothbraun	blutroth	sofort grün	alsbald braungelb	127°
Phenacetin	unlöslich	allmälig gelblich	blutroth	gelb, nach einigen Minuten grün	dunkelgrün	135°
Acetanilid	löslich, fällt aber gleich wieder aus	farblos bleibend	gelb	gelb, erst nach mehreren Stunden grün	dunkelgrün, dabei Carbylamingeruch	115-120° ?

Ferner kann noch durch folgende Reaction eine Beimengung von Acetanilid im Exalgin gut nachgewiesen werden: Versetzt man nämlich die erkaltete, mit Kalilauge gekochte und dann verdünnte Lösung des Exalgins mit etwas Chlorwasser (frisch), so trübt sich die Lösung vorübergehend, bleibt 1—2 Minuten farblos und nimmt dann eine rein kornblumenblaue Farbe an; Acetanilid ebenso behandelt giebt auf Zusatz von Chlorwasser sofort die zwiebelrothe Färbung der Anilinreaction, welche Färbung mit der Zeit intensiver wird, aber nicht in Blau umschlägt. (**134**, 1889. p. 564 u. 754; **36**, 1889. p. 663; **19**, 1889. p. 898.)

Ueber die *Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen*. E. Nickel sucht zu ergründen, welchen Atomgruppen in den

Digitized by Google

Verbindungen die betreffenden Farbenreactionen zukommen. Es ist daher durch das Eintreten mehrerer Reactionen ein Körper nicht nur mit Sicherheit zu erkennen, sondern auch die Erlangung einer mehr oder weniger eingehenden Kenntniss von der Gesammtconstitution ermöglicht. 1. Farbenreactionen unter Mitwirkung von Salpetrigsäure unter Ausschluss von Azofarbstoffbildung: a) Millon's Reagens. Die Rothfärbung durch Millon's Reagens tritt immer mit aromatischen Verbindungen ein, die an einen Benzol- (oder auch Naphtalinkern) eine Hydroxylgruppe (OH) oder auch die von ihr abgeleitete Methoxylgruppe ($O—CH_3$) gebunden enthalten. Auch wenn neben der Hydroxylgruppe eine Aldehyd- oder Carboxylgruppe oder eine Seitenkette an den Benzolkern tritt, auch selbst wenn in der Seitenkette Hydroxyl- oder Amidogruppen vorhanden sind, tritt die Rothfärbung mit Millon's Reagens ein. Ist jedoch dem Benzolkern eine Nitrogruppe oder noch eine zweite Hydroxylgruppe angelagert, so erzeugt Millon's Reagens keine Rothfärbung mehr (z. B. Resorcin gelb, Pyrogallol braun, Hydrochinon orange). Ausnahmen bilden Tannin, welches eine allerdings bald vorübergehende, in der Hitze nicht beständige Rothfärbung giebt, sowie die eine Hydroxylgruppe und eine Methoxylgruppe am Benzolkern enthaltenden Verbindungen: Guajakol (roth), Eugenol und Vanillin (violett). — In der Anwendung und Wirkungsweise Millon's Reagens ähnlich sind: b) Hoffmann's Reagens und c) Plugge's Reagens. — d) Liebermann's Reaction. Nickel fand die Monophenole durch Bildung intensiver Färbung ausgezeichnet, während von mehrwerthigen Phenolen nur Orcin eine kräftige Rothfärbung, die übrigen meist schwache Gelbfärbung gaben. Liebermann's Reaction verläuft in zwei Abschnitten: Die Phenole vereinigen sich mit Salpetrigsäure zu Nitrosophenolen und die letzteren bilden unter dem Einfluss der Schwefelsäure durch Condensation mit unverändertem Phenol den Farbstoff. Die Reaction ist daher auch zum Nachweis von Nitrosophenolen geeignet. — 2. Farbenreactionen mit Azofarbstoffbildung: a) Weselsky's Reaction (erweitert) dient zur Erkennung von Phloroglucin durch Anwendung von Kaliumnitrit und Anilinsalz (oder Toluidin-, Xylidin-, Naphtylaminsalzen). Nickel erhielt durch Weselsky's Reagens mit Phenolen fast stets braune oder gelbe Farben, mit Resorcin je nach der angewendeten Base etwas verschieden rothe Färbungen, ebenso mit Phloridzin und mehreren Aldehyden rothe Färbung. — b) Ehrlich's Reaction besteht in dem Auftreten einer rothen Färbung bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure-Paramidobenzolsulfosäure, Natriumnitrit und Salzsäure). — 3. Farbenreactionen mit Bildung von Triphenylmethanfarbstoffen und analogen Verbindungen: a) Reaction der Phenole auf Aldehyde. Bei Zusatz einer genügenden Säuremenge, sowie auch beim Erhitzen, sind die Phenole recht brauchbare Reagentien auf Aldehyde, wenn die Farbenreactionen auch nicht allein auf letztere be-

Digitized by Google

schränkt sind. Auch mit stickstoffhaltigen Körpern (Alloxan und Kreatinin) treten beim Kochen mit Phenolen und Säuren sehr schöne Farbenreactionen auf. — b) Phenole als Ligninreagentien. Wahrscheinlich sind alle Phenole geeignet, mit Holz bei Gegenwart von Säure Farbenreactionen zu bewirken; aber die Bedingungen, unter denen die Farbenreactionen eintreten, sind verschiedene. Als besonders empfehlenswerth für diesen Zweck empfiehlt Nickel das Phloroglucin, das er dem Orcin und Resorcin entschieden vorzieht. — c) Aldehyde als Reagentien auf Phenole Umkehrung von 3a. Als solche empfiehlt Nickel ferner noch Holz, beziehentlich Holzstoffpapier und Salzsäure zum Nachweis von Phloroglucin. — d) Die Salze des Anilins, Toluidins etc. als Reagentien auf Aldehyde. Die hier besprochenen einzelnen Reactionen zeigen, wenn man sie verallgemeinern will, viele Ausnahmen und Abweichungen. Die Vanillinreaction mit Anilinsalz (Gelbfärbung) gilt auch für Salicylaldehyd, nicht aber für Zimmtaldehyd; Benzophenon, Acetophenon und Acetessigäther geben mit Anilinsulfat keine Färbung, das zu den Phenolen gehörige Eugenol liefert dagegen gelbe Färbung; von Glykosiden gab nur Coniferin mit Anilinsalz eine Färbung; auch für Holzsubstanz sind Anilin-, Toluidinsalze etc. Reagentien. Die Gegenwart von Kaliumbisulfit verhindert die Reactionen. — 4. Farbenreactionen mit Eisen- und Chromsäuresalzen: a) Farbenreactionen mit Eisenchlorid. Mit der verdünnten wässerigen Lösung von Eisenchlorid treten die Reactionen am besten ein. Die mit Eisenchlorid reagirenden aromatischen Verbindungen sind in drei Gruppen zu theilen: 1. die oxyaromatischen Körper, welche eine Hydroxylgruppe im Kern enthalten; 2. die aromatischen Körper, die am Kern eine Amidogruppe enthalten; 3. die Carbonsäuren. — b) Farbenreactionen mit chromsauren Salzen. Einige Phenole (Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol) und aromatische Amidoverbindungen (α-Naphtol, Anilin, Xylidin) geben mit Kaliumbichromat braune bis schwarze Färbung oder Niederschlag; keine Färbung geben Resorcin, Guajakol, Orcin, Phloroglucin. Von Carbonsäuren zeigt Gallussäure die Reaction. (**125**, 1889. p. 244; **36**, 1889. p. 538.)

b. Phenole.

Farbenreactionen einiger Phenole und ihre Verwendung für die qualitative Analyse von Paul Gutzkow. Nickel, der die ursprünglich einer ergiebigen Darstellung der betreffenden Farbstoffe dienenden Liebermann'schen Farbenreactionen für die qualitative Analyse verwerthen wollte, unterwarf dieselben einer Modification, indem er schwächere Lösungen von Phenolen mit conc Schwefelsäure, welcher vorher Kaliumnitrat zugefügt war, behandelte. Bei Anstellung dieser Phenolreactionen muss man verhältnismässig sehr kleine Mengen salpetriger Säure mit einem

Digitized by Google

Ueberschuss von conc. Schwefelsäure unter Vermeidung hoher Temperatur, d. h. unter möglichstem Ausschluss von Wasser auf das betreffende Phenol einwirken lassen. Von diesen Erwägungen geleitet, hat Gutzkow in dem Dampf des Amylnitrits eine hinreichend ergiebige und bei der völligen Abwesenheit von Wasser sehr prompt und scharf arbeitende Quelle für salpetrige Säure gefunden. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass in ein Uhrglas von gewöhnlicher Dimension, welches auf weissem glatten Papier steht, 10—15 Tropfen conc. Schwefelsäure, dazu die bei den betreffenden Phenolen verschiedene Menge, oder bei Lösungen ein Tropfen derselben mit Hülfe eines Glasstabes gebracht werden, worauf ein kleines (15 g) Fläschchen, welches etwas Amylnitrit enthält (jedenfalls nicht so viel, dass beim Umlegen etwas herausfliessen kann), mit der Oeffnung über die Schwefelsäure gelegt wird. Nach kurzer Einwirkung des Amylnitritdampfes (in der Regel 1/4 Minute) wird das Gläschen entfernt und der Inhalt des Uhrglases durch langsames Schwenken gemischt. — Gutzkow untersuchte nach dieser Methode Carbolsäure, Thymol und Resorcin. Von verflüssigter Carbolsäure wurde 1 Tropfen angewendet; Wirkungsdauer der salpetrigen Säure: 1/4 Minute. Nach schnell vorübergehender Braunrothfärbung entsteht tief blaugrüne Lösung, die nach einiger Zeit von selbst, schneller bei sehr gelindem Erwärmen, in ein reines Blau übergeht. Durch Wasseraufnahme aus der Luft, oder durch Zusatz von (etwa dem gleichen Volumen) Wasser, geht die blaue Farbe in Blauroth bez. Violettroth über. — Von dem Thymol gelangten 0,05 g zur Anwendung; Wirkungsdauer der salpetrigen Säure: 1/4 Minute. Es entsteht augenblicklich eine tief blaugrüne Färbung, die nach dem Umschwenken oder bei sehr gelindem Erwärmen in ein reines Blau übergeht; das Thymolblau ist von feurigerer Nüance als das Carbolblau. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Farbstoff ab. — 0,05 g Resorcin werden, mit 10—15 Tropfen conc. Schwefelsäure übergossen, 1/4 Minute den Dämpfen des Amylnitrats ausgesetzt. Es entsteht sofort tief lasurblaue Lösung und auf Zusatz von Wasser rothbraune Abscheidung. Verfasser hat die erhaltenen Farbstoffe noch ferner mit Aether ausgeschüttelt, den Abdampfrückstand sodann in Alkohol gelöst, hierauf Alkalien einwirken lassen und ein verschiedenes Verhalten der aus den genannten Phenolen erhaltenen Farbstoffe constatirt. (**134**, 1889. p. 560; **36**, 1889. p. 703.)

Synthetisch dargestellte Carbolsäure hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen in den Handel gebracht. Dieselbe macht folgende Mittheilungen: Die bisher ausschliesslich aus dem Steinkohlentheer hergestellte Carbolsäure ist nicht vollkommen rein, sondern enthält immer noch gewisse Verunreinigungen, welche dem Theer entstammen. Der beste Beweis für die Anwesenheit dieser Beimengungen liegt im Schmelzpunkt der Carbolsäure; während reine Carbolsäure bei 41—42° C. schmilzt,

Digitized by Google

liegt der Schmelzpunkt des gewöhnlichen, schon als „rein“ bezeichneten Handelsartikels bei 35—37° C. und unter den allerbesten Marken des Handels wird keine gefunden, welche über 39,5° C. schmilzt. Die auf künstlichem Wege hergestellte Carbolsäure darf mit vollem Recht auf die Bezeichnung: „chemisch rein“ Anspruch machen. Der Schmelzpunkt der synthetischen Carbolsäure liegt bei 41—42° C., sie siedet genau bei der für reine Carbolsäure festgestellten Temperatur, 178° C. (resp. 181°, wenn sich das Thermometer ganz im Dampf befindet), ist vollständig wasserfrei, farblos und löst sich in Wasser absolut klar auf. Am deutlichsten aber ist sie von der aus Theer isolirten Carbolsäure durch ihren Geruch unterschieden. Alle bisher bekannten Qualitäten Carbolsäure zeigen einen mehr oder weniger hervorstechenden Geruch nach Theer resp. Theerölen; die synthetische Carbolsäure dagegen hat einen schwachen reinen Geruch, nicht im geringsten an Theer erinnernd; in 5%iger wässeriger Lösung ist sie kaum noch durch den Geruch erkennbar. Die Abwesenheit jedes unangenehmen, dem reinen Phenol nicht zukommenden Geruchs, die Sicherheit vor nachtheiligen Nebenwirkungen, welche durch Verunreinigungen der Carbolsäure entstehen können, dürfte die synthetische Carbolsäure in erster Linie für medicinische Zwecke empfehlenswerth machen. Zur Anwendung in Krankenzimmern, Kliniken und Operationslokalen, wo der Carbolsäuregeruch oft in lästiger Weise bemerkbar ist, zu Toilettezwecken (Seifen), zu Desinfectionszwecken und als Conservirungsmittel wird sie jedenfalls ganz besonders geeignet sein. Ausserdem empfiehlt sich die synthetische Carbolsäure zur Herstellung von reinen chemischen Präparaten, z. B. Salicylsäure. Synthetische Carbolsäure wird auch in losen Krystallen geliefert. (**19**, 1889. p. 897; **36**, 1889. p. 535.)

Die im Handel mit sehr wechselndem Gehalt an Phenol und deren Homologen vorkommenden *Phenole und Phenolpulver* will R. Williams nach einem einheitlichen Prüfungsverfahren untersucht wissen und schlägt zu diesem Zweck die Bestimmung der Dichte, des Siedepunktes, sowie eine fractionirte Destillation eines bestimmten Quantums des Phenols und Untersuchung der einzelnen Destillationsproducte vor. Die Dichte der Handelswaare schwankt zwischen 1,04—1,05. Zur Bestimmung der neutralen Theeröle wird ein gewisses Quantum in einer graduïrten Röhre mit dem doppelten Quantum 10%iger Natronlauge geschüttelt, sind keine zugegen, so erfolgt eine klare Lösung; bei Gegenwart solcher bilden dieselben eine in der Lauge nicht lösliche Flüssigkeitsschicht, die gemessen werden kann. Der Wassergehalt der einzelnen Handelsarten ist ein sehr schwankender. Die Bestimmung desselben mit gesättigter Salzlösung ist sehr ungenau. Von anderer Seite wurde vorgeschlagen, eine Probe mit der dreifachen Menge Benzin zu schütteln, bei Abwesenheit von Wasser soll eine klare Lösung entstehen, aber selbst bei einem Gehalt von 4% Wasser erfolgt noch klare Lösung. Durch

Digitized by Google

Destillation werden genauere Resultate erzielt; 50 cc des Productes werden destillirt, die zuerst übergehenden Mengen in einem graduirten Gefässe aufgefangen und deren Wassergehalt gemessen. Enthalten die Phenolpräparate Schwefelwasserstoff, so kann derselbe leicht als Schwefelblei bestimmt werden. — Verf. untersucht Carbolpulver, deren Basis aus Kieselsäure oder ähnlichen Stoffen besteht, auf die Weise, dass gegen 30 g der Probe in einer verschlossenen Flasche mit 150 g starkem Alkohol unter häufigem Schütteln 1—2 Stunden lang digerirt werden, worauf man durch ein Doppelfilter filtrirt und $^2/_3$ des Filtrats in einer Porzellanschale mit 150 g 10%iger Aetznatronlösung verdampft, bis aller Alkohol vertrieben ist und die Flüssigkeit nur noch einige Gramme beträgt. Die Flüssigkeit wird nun in eine lange, enge, graduirte Röhre gebracht. War sie trübe, so muss sie zuvor filtrirt werden. Man giebt nun 6 g starke Salzsäure hinzu, sättigt mit Kochsalz und lässt nach dem Mischen auf 15,5° C. abkühlen, worauf das Volum der Theersäuren abgelesen wird. Da das spec. Gewicht derselben gewöhnlich zwischen 1,04 und 1,05 liegt, so erhält man das Gewicht, wenn man dem Volum $^1/_{20}$ desselben zuaddirt. Verf. prüft noch weiter, ob die so erhaltenen Theersäuren sich in dem zweifachen Volum 10%iger Aetznatronlösung klar lösen. In Fällen, wo die Theersäuren in den Pulvern an Kalk gebunden sind, wird das Verfahren, wie leicht verständlich, in entsprechender Weise modificirt. (**75**, 1889. T. 20. p. 136; **36**, 1889. p. 294; **19**, 1889. p. 957.)

Diese Untersuchungsmethode ist ganz ähnlich der von de Koninck und Muter angegebenen, worauf dieselben **126**, 1889. 131 auch hinweisen.

Ueber rohe Carbolsäure nebst einigen Bemerkungen zum Verkehr mit Desinfections- resp. Arzneimitteln; von G. A. Raupenstrauch. Am einfachsten und für die gewöhnlichen Zwecke mit hinreichender Genauigkeit lässt sich der Gehalt der rohen Carbolsäure an Phenol nach den von H. Beckurts (s. Jahresber. 1886. p. 219) sowie von Muter und de Koninck (dens. 1887. p. 335) vorgeschlagenen Methoden ermitteln. Raupenstrauch wendet dagegen bei rohen Carbolsäuren, die einen geringen Phenolgehalt haben, was in der Regel schon an der dickflüssigen Beschaffenheit erkannt werden kann, folgendes Verfahren an. 100 cc der Probe werden destillirt, wobei 2—3 Hobelspähne, in den Destillirkolben gethan, ein vollständig ruhiges Sieden bewirken. Das Destillat wird fractionirt in graduirten Cylindern aufgefangen und die Destillation bis 250° oder 280° fortgesetzt. Das Destillat wird nach Trennung vom Wasser gemischt, 10 cc davon mit 10 cc Petroläther, Benzin oder Benzol und 80 bis 100 cc einer 10%igen Natronlauge in graduirter Röhre geschüttelt, nach dem Absetzen abgelesen und berechnet. Es ist gut, das Destillat vor Anstellung dieser Probe nicht lange stehen zu lassen, da sich sonst feste Kohlenwasserstoffe ausscheiden können. (**134**, 1889. p. 249; **36**, 1889. p. 294.)

Digitized by Google

Ueber die *Untersuchung von roher Carbolsäure und Kreosotöl* von Staveley. Derselbe bespricht die verschiedenen Methoden zur Untersuchung der genannten Producte und findet verschiedene Mängel. Meistens wird zu wenig Alkali angewendet. Ein weiterer Fehler ist die Verwendung von Petroleum zum Lösen der Kohlenwasserstoffe; Kresol ist in 10—20 % Kohlenwasserstoff enthaltendem Petroleum löslich; es muss Benzol verwendet werden. Andererseits lösen concentrirte Natrium- oder Kaliumkresylatlösungen grosse Mengen von Kohlenwasserstoffen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes verfährt St. in der Weise, dass er 50 cc rohe Carbolsäure mit 30—50 cc Benzol verdünnt und das Gemisch in einer Bürette mit 30,0 cc einer 50 %igen Schwefelsäure schüttelt. (**38**, 1889. p. 1126; **36**, 1889. p. 718.)

Sauter presst *Carbolsäurepastillen* aus reinem Phenol. (**134**, 1889. p. 660.)

Um zu verhindern, dass sich aus *5 %igen Carbollösungen* beim Erkalten auf + 4° C. Carbolsäure in Tröpfchen ausscheidet, soll man nach E. Houssaye einen Zusatz von 5—10 % Glycerin machen. So dargestellte 5 %ige Lösungen gefrieren zwar bei — 4 bis — 5° C., aber sie scheiden dabei keine Carbolsäure ab und die aufgethaute Flüssigkeit ist gleichfalls klar. Alkohol wirkt selbst bei einem Gehalte von 10 % nicht in derselben Weise günstig wie Glycerin. (**75**, 1889. T. 19. p. 236; **19**, 1889. p. 475; **134**, 1889. p. 275; **36**, 1889. p. 243.)

Die *ätzende Wirkung der Carbolsäure* ist je nach ihrem Lösungsmittel eine grössere oder geringere. P. Carles hat sich näher mit diesem Verhalten befasst und speciell die gebräuchlichsten Lösungsmittel: Wasser, Alkohol und Glycerin, berücksichtigt. Eine Auflösung von reiner Carbolsäure in reinem Glycerin oder concentrirtem Alkohol besitzt nur noch in sehr geringem Grade ätzende Eigenschaften, die ätzende Wirkung der Säure kommt jedoch sofort wieder zum Vorschein, sobald diesen Gemischen Wasser, wenn auch nur in geringer Menge, zugesetzt wird. Bei Carbolsäureverbrennungen ist es daher angezeigt, die verbrannten Stellen nicht mit Wasser, sondern mit starkem Alkohol abzuwaschen. (**75**, 1889. XIX. 425; **19**, 1889. p. 616; **134**, 1889. p. 239; **36**, 1889. p. 300.)

Vereinigung von Campher mit Phenolen und gewissen Derivaten derselben von M. Desesquelle. Wie mit Phenol und Naphtol liefert der Campher mit Phenolen überhaupt und Phenolderivaten flüssige Gemenge, so mit Resorcin, Thymol, Salol etc. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verflüssigung jedoch nur bei einigen Phenolen und Phenolderivaten. Eine Mischung aus Campher und Hydrochinon bleibt bei gewöhnlicher Temperatur fest, wird aber das Gemenge auf 65° erwärmt, so tritt Schmelzung ein, während beide Körper für sich allein einen viel höheren Schmelzpunkt (172° und 177°) aufweisen. Wie Hydrochinon verhalten sich auch Salicylsäure, Gerbsäure und Gallussäure. Flüssige Gemenge geben mit Campher bei gewöhnlicher Temperatur fol-

Digitized by Google

gende Körper, deren Schmelzpunkte zwischen 42 und 123° liegen; Phenol (42°), Salol (43°), Thymol (45°), Naphtol (94°), Resorcin (119°), Pyrogallol (115°) und β-Naphtol (123°); während Salicylsäure (mit einem Schmelzpunkte von 155°), Hydrochinon (177°), Tannin (210°) und Gallussäure (220°) erst bei erhöhter Temperatur mit Kampfer flüssige Gemenge geben. Aber der Schmelzpunkt der gemischten Körper ist jeweils ein beträchtlich tieferer als derjenige beider Componenten. (Rép. de Pharm. 1889. p. 289; **19**, 1889. p. 954.)

Phenol-Celluloid nennt Desesquelle ein neues dem Collodium ähnliches Präparat. Aehnlich wie sich aus Collodiumwatte unter Mitwirkung von Campher und wenig Alkohol Celluloid bereiten lässt, löst sich nach Desesquelle die Collodiumwatte auch in Campher und Carbolsäure und giebt damit eine dicke Masse, die dem Collodium ähnlich ist. In dünner Schicht ausgebreitet hinterlässt dieselbe nach einiger Zeit, in Folge der Verdunstung des Camphers, einen durchsichtigen festen und gut haftenden firnissartigen Ueberzug. Dieses und eine Anzahl anderer ähnlicher Präparate glaubt Desesquelle für die Zwecke der Chirurgie als Verbandmittel verwenden zu können. (Repert. de pharm. 1889. p. 338; **36**, 1889. p. 530; **134**, 1889. p. 626.)

Phenylurethan ist von Giacomini als neues Antipyreticum, Antirheumaticum und Analgeticum empfohlen worden. Dasselbe bildet ein weisses krystallinisches, in Wasser unlösliches, in starkem Alkohol leicht lösliches Pulver. Eine Gabe von 0,5 g Phenylurethan bewirkt eine Temperaturerniedrigung von 1—3°, die 9—12 Stunden anhält. Die Temperaturerniedrigung tritt 20—40 Minuten nach der Anwendung des Mittels ein und ist von keiner schädlichen Erscheinung begleitet. (Deutsche Med.-Ztg. 1889. p. 825; **36**, 1889. p. 765; **134**, 1889. p. 740.)

Ueber jodirte Phenole s. unter *Thymol*.

Creolin. Den zahlreichen, in den vorhergehenden Jahren (s. letzte Jahrgänge des Jahresberichts) veröffentlichten Analysen von Creolin hat das Jahr 1889 weitere eingehende Untersuchungen zugesellt. Th. Weyl hat das Artmann'sche und das Jeyes'sche (Pearson)-Creolin untersucht und Folgendes gefunden: Kohlenwasserstoffe (Artmann) 84,9, (Jeyes) 56,9; Phenole (A.) 3,4; (J.) 22,6; Säuren (A.) 1,5, (J.) 0,4; Natrium (A.) 0,8, (J.) 2,4%. Die Unterschiede in der Zusammensetzung beider Präparate treten sehr deutlich hervor. Das Verhältniss der Phenole zu dem Kohlenwasserstoffe ist bei Artmann gleich 1:25, bei Jeyes gleich 1:2,5. Die beiden Creoline haben hiernach nicht viel mehr als den Namen gemeinsam. (**24**, 1889. p. 138; **19**, 1889. p. 275; **36**, 1889. p. 92.)

R. Otto und H. Beckurts haben das *Jeyes'sche Creolin* einer genauen Untersuchung unterworfen und in 100 Th. gefunden: Kohlenwasserstoffe 59,6; Phenole 10,4; Pyridinbasen 0,8; Abietinsäure 23,0; Natron 2,8; Wasser 3,4. „Hiernach ist das Jeyes'sche Creolin als eine Mischung von höher siedenden Phenolen

Digitized by Google

(100 %ige rohe Carbolsäure des Handels) und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Theerölen mit Natronharzseife und Wasser zu betrachten." Es macht keine Schwierigkeiten, aus Natronharzseife (durch Auflösen von Kolophonium in Natronlauge), Steinkohlentheerölen (Siedepunkt 190—350°) und rohen Cresolen (100 %ige rohe Carbolsäure des Handels) ein dem englischen Creolin im Wesentlichen identisches Präparat zu erzeugen. Das von Schenkel mit Natronharzseife dargestellte, 50 % Phenole enthaltende Sapocarbol besitzt allerdings nicht in demselben Maasse wie das englische Creolin, die Eigenschaft, mit Wasser eine Emulsion zu geben, ist aber leicht dadurch in ein auch in dieser Beziehung dem Creolin gleichendes Präparat zu verwandeln, dass man ihm etwa die gleiche Menge neutraler Theeröle zusetzt. Dass bislang durch keine Analyse die richtige Zusammensetzung des englischen Creolins ermittelt wurde, erklärt sich aus dem Wesen der angewandten Verfahren. — Auf Grund der durch die vorstehenden Angaben bekannt gewordenen Zusammensetzung wird von ärztlicher Seite der Werth des Creolins erst festgestellt werden können. Sind dann die den Werth bedingenden Bestandtheile des Creolins genau bekannt, wird es Aufgabe der Chemie sein, Methoden anzugeben, welche es ermöglichen, den Gehalt an diesen wirksamen Stoffen festzustellen, und dadurch die gleichmässige Beschaffenheit des Präparates zu controlliren. Nimmt man aber an, dass die desinficirende Wirkung desselben in dem Gehalt an den homologen Phenolen der Carbolsäure (Cressylsäure) zu suchen ist und dass diese Phenole, deren Verwendbarkeit ihre schwere Löslichkeit in Wasser bislang hindernd im Wege stand, nur emulgirt zu werden brauchten, um ihre Wirksamkeit auszuüben, so dürfte dem englischen Creolin ein jedes Präparat gleichwerthig sein, welches denselben Gehalt an Phenolen und dabei die Eigenschaft besitzt, mit Wasser eine Emulsion zu geben, in welcher jene in Wasser so schwer löslichen Phenole so fein vertheilt sind, dass diese Vertheilung einer Lösung gleichkommt, sofern der die Emulsionsbildung bedingende Körper keine nachtheiligen Wirkungen äussern kann. Ob dieses bei der Harzseife zutrifft, bedarf jedenfalls auch noch der Untersuchung. — Dass ausser Harzseife und Fettseife auch andere Körper Gemische von Kohlenwasserstoffen und Phenolen in Berührung mit Wasser emulgiren können, lehrt Artmann's Creolin, welches aber seit geraumer Zeit absichtlich phenolfrei in den Handel gebracht wird. Artmann's Creolin, dessen Wirksamkeit also nicht auf dem Gehalt an Phenolen beruht, enthält nach den Untersuchungen von Otto und Beckurts weder Phenole noch Harzseife; woraus aber der die Emulsion der Kohlenwasserstoffe in Berührung mit Wasser bewirkende und vielleicht die Wirkung bedingende Körper besteht, konnte bislang nicht sicher festgestellt werden. (**36**, 1889. p. 227; **19**, 1889. p. 412; **134**, 1889. p. 289.)

Ueber *Creolin und seine wirksamen Bestandtheile* von A.

Digitized by Google

Henle. Derselbe hat bei der Untersuchung verschiedener Creolinproben den Gehalt an Phenolen wesentlich niedriger, den an Pyridinbasen aber etwas höher gefunden, und bestätigt dieser Befund die schon von E. v. Esmarch ausgesprochene Vermuthung, dass das Creolin ein Präparat von nicht gleichmässiger Zusammensetzung sei. Bei dem deutschen Creolin wird nicht eine Seife, sondern ein gummiähnlicher (? B.) Stoff als Emulgens verwendet. Absolut frei von Phenolen, wie behauptet wird, ist das deutsche Creolin nicht, aber der Gehalt daran ist sehr gering. Pyridine sind im deutschen Creolin ebenfalls enthalten, und an Naphthalin ist es reicher als das englische; aber auch im Uebrigen ist die Zusammensetzung der indifferenten Kohlenwasserstoffe in den beiden Creolinfabrikaten nicht die gleiche, was sich aus der Verschiedenheit der Siedepunkte ergiebt. Die betreffenden Stoffe beider Creoline beginnen bei etwa 200° zu sieden, aber bei dem englischen steigt das Thermometer bis fast 300°, während bei dem deutschen eine Temperatur von 265° nicht überschritten wird. Bei der mikroskopischen Untersuchung der aus beiden Präparaten hergestellten Emulsionen stellte sich heraus, dass die Vertheilung mittelst der Seife eine viel feinere ist, als die durch Gummi arabicum und ähnliche Stoffe (?) bewirkte. — Bezüglich des Desinfectionswerthes erhielt Verf. folgendes Ergebniss: Phenole, indifferente aromatische Kohlenwasserstoffe und die Harzseife sind die Bestandtheile, welche dem Creolin seine antiseptischen Eigenschaften ertheilen. Das Fortlassen eines dieser Körper genügt, die Desinfectionskraft wesentlich zu schwächen. Dabei ist wohl zu beachten, dass die Wirkung der Desinficientien in emulgirter Form eine viel energischere, ja eine um so grössere ist, je feiner die Vertheilung bewirkt wird. — Henle hat durch Mischen von käuflichen Phenolen und indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit selbstbereiteter Harzseife Emulsionen hergestellt, welche der Wirkung des englischen Creolins vollständig gleichkamen. Es ist also der Weg angezeigt, auf dem man das Geheimmittel Creolin umgehen und sich selbst nach ganz bestimmter Formel Antiseptica herstellen kann, welche mit verhältnissmässig kleinen Mengen giftiger Mittel grosse Desinfectionswirkungen ausüben. Solche Creolinnachahmungen werden gebildet: 1. Carbolsäure 0,5; Creolinöl (indiffer. aromat. Kohlenstoffe) 2,5; Harzseife 1,5 oder noch kräftiger: 2. Cresol (Kahlbaum), Creolinöl und Harzseife zu gleichen Theilen. Wenn man auf Giftwirkung keine Rücksicht zu nehmen hat, empfiehlt sich, eine Creolinnachahmung mit 60% Phenolen zu bereiten. (Aus Arch. f. Hygiene d. **19**, 1889. p. 805; **134**, 1889. p. 415.)

Im Anschluss an diese Veröffentlichung tritt A. Artmann für sein Präparat ein und hebt dessen Vorzüge hervor. (**134**, 1889. p. 431.)

Auch A. Schneider bespricht die Creolinfrage und regt die Frage an, ob nicht die aromatischen Kohlenwasserstoffe in geeigneter Form ebenfalls antiseptisch wirken könnten. Die Creolin-

Digitized by Google

emulsionen hält er wegen ihrer leichten Verwechselung mit Milch für unzweckmässig. Im Uebrigen empfiehlt er (wie schon Henle), Creolin aus Kalischmierseife und Cresolen selbst zu bereiten. (**36**, 1889. p. 499.)

Sulfophenolate. Die Angaben über die Darstellung der Phenolschwefelsäure und ihrer Salze sind sehr verschieden. Einige Dispensatorien schreiben vor, das Gemisch von Carbolsäure und Schwefelsäure bei 55—60° zu halten und sind der Meinung, unter diesen Umständen bilde sich die Orthophenolsulfosäure. Die deutsche Litteratur enthält die Angabe, dass sich bei niederer Temperatur zunächst Orthosäure bildet und dass diese bei gesteigerter Temperatur in die Parasäure übergeht. Power und Raeuber stellten nunmehr fest, dass sich ausschliesslich Orthophenolsulfosäure bildet, wenn man Carbolsäure und Schwefelsäure bei 25° auf einander einwirken lässt und dafür Sorge trägt, dass diese Temperatur auch beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit Baryumcarbonat nicht überschritten wird. Wird dagegen die Mischung des Phenols mit der Schwefelsäure auf 55—60° C. gehalten, darauf bei der nämlichen Temperatur mit Baryumcarbonat neutralisirt, so erhält man ein Gemenge von Ortho- und Parasäure. Würde zwar die Mischung der beiden Componenten bei 55—60°, die Neutralisation mit Baryumcarbonat dagegen bei 99° vorgenommen, so überwiegt in dem Reactionsproduct an Menge die Parasäure. Lediglich Parasäure wird gebildet, wenn man die ganze Operation bei Wasserbadtemperatur, also bei etwa 99° verlaufen lässt. — Salze der Ortho-Reihe: o-Kalium sulfocarbolicum $C_6H_4(OH)SO_3K + 2H_2O$, lange flache rhombische Nadeln; o-Natrium sulfocarbol. mit $1^1/_2$ Mol. H_2O, kleine prismatische Krystalle, löslich in 4,66 Th. Wasser bei 15° C.; o-Zincum sulfocarbol. mit 7 Mol. H_2O, perlglänzende Schuppen, löslich in 1,92 Th. Wasser bei 15° C. — Salze der Para-Reihe: p-Kalium sulfocarbol. in wasserfreien sechsseitig rhombischen Platten; p-Natrium sulfocarbol. mit 2 Mol. H_2O, rhombische Prismen, löslich in 4,8 Th. Wasser von 15° C.; p-Zincum sulfocarbol. mit 8 Mol. Wasser, rhombische Prismen oder Platten, löslich in 2,13 Th. Wasser von 15° C. — Zur Trennung der isomeren (o- u. p-) Säuren empfiehlt sich das Ueberführen in die Kalisalze. Das Para-Kalisalz ist erheblich unlöslicher als die Orthoverbindung, scheidet sich also bei der Krystallisation zuerst ab. Die Präparate des Handels waren durchweg die Paraverbindungen. (**101**, 1889. p. 103; **134**, 1889. p. 366.)

Ueber die *Verbindungen des Quecksilbers mit Phenolen* bringt E. Merck ausführliche Mittheilungen sowie eine Uebersicht der bis dahin hergestellten Präparate. Diphenylquecksilber (Hydrargyrum diphenylicum) gehört nicht zu Phenolsalzen, sondern ist eine metallorganische Verbindung; es eignet sich wegen der enormen Giftigkeit nicht zur therapeutischen Verwendung. — Phenolquecksilber (Hydrargyrum phenylicum Schadeck), von Gamberini in die Therapie mit Erfolg eingeführt, wird durch

Fällung von Sublimat mit Phenolnatrium erhalten (s. Jahresber. 1887. p. 337). — Thymolquecksilber, von England aus empfohlen, entsteht ebenfalls durch Fällen von Thymolnatrium mit Mercurinitrat und bildet einen violettgrünen Niederschlag, der nach Lallemand die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}HgOH$ haben soll; es soll schlecht haltbar sein. — Beta-Naphtol-Quecksilber nach Bombelon s. Jahresber. 1888. p. 312. — Die neuerdings von E. Merck dargestellten Quecksilberphenolate unterscheiden sich insofern von den vorhergehenden, als sie Doppelverbindungen der Quecksilberphenolate mit Quecksilbersalzen organischer oder unorganischer Säuren sind. Dargestellt wurden: Phenolquecksilberacetat, Tribromphenolquecksilberacetat, Thymolquecksilberacetat, Thymolquecksilbersulfat, Thymolquecksilbernitrat, Resorcinquecksilberacetat, Phloroglucinquecksilberacetat, α- und β-Naphtolquecksilberacetat. Das Phenol-Quecksilber-Acetat bildet farblose, zu kleinen kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen und ist im übrigen Verhalten dem Thymol-Quecksilber-Acetat fast gleich. — Beta-Naphtol-Quecksilber-Acetat ist ebenfalls eine weisse, krystallinische Substanz, in seinen sämmtlichen Eigenschaften den beiden vorhergehenden Verbindungen sehr ähnlich. — Auch von den zwei- und mehrwerthigen Phenolen sind derartige Quecksilberverbindungen dargestellt und den vorher beschriebenen ganz ähnlich gefunden worden. Einige sind gelb gefärbt, z. B. das Resorcin-Quecksilber-Acetat. — Von einwerthigen Phenolen geben gelbe Quecksilberverbindungen das Alpha-Naphtol und das Tribromphenol. —

Das *Thymolquecksilberacetat* ist eine wohl charakterisirte Verbindung der Formel $C_{10}H_{13}OHg - HgCH_3COO$ mit 56,94 % Quecksilbergehalt. Es krystallisirt in kurzen farblosen Prismen und Nadeln, die häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Die reine trockene Substanz ist vollkommen farb- und geruchlos Nach längerem Stehen im zerstreuten Lichte jedoch nimmt sie eine röthliche Färbung an, wobei dann auch der Geruch nach Thymol auftritt. In Wasser, auch in siedendem, ist dieses Quecksilbersalz fast ganz unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren; von verdünnten Alkalien wird es besonders in der Wärme sehr leicht aufgenommen und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Erhitzt man die Verbindung im Röhrchen, so bräunt sie sich bei 170° C. und giebt unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes ein krystallinisches Sublimat, ohne zu schmelzen. Das Thymolquecksilberacetat differirt in seinen therapeutischen Wirkungen nicht von den beiden anderen mit Schwefel- oder Salpetersäure dargestellten Quecksilberverbindungen, und da es das am leichtesten und sichersten herstellbare der genannten Präparate ist, so wird vorzugsweise, wenn nicht ausschliesslich, dieser Stoff für weitere therapeutische Versuche zu benutzen sein. — Zur Darstellung dieses Präparats wie überhaupt von Quecksilberdoppelsalzen mit Phenolen giesst man nach einem E. Merck

Digitized by Google

patentirten Verfahren, eine warme mit Salpetersäure ziemlich angesäuerte Lösung von Quecksilberoxydnitrat in eine ebenfalls warme alkalische Thymollösung in kleinen Portionen unter Umrühren so lange ein, als sich der entstandene gelbe Niederschlag noch eben wieder auflöst, so dass bei kräftigem Schütteln eine schwache Trübung bestehen bleibt. Beim Erkalten scheidet sich die Doppelverbindung von Quecksilberthymolat mit Quecksilbernitrat in feinen verfilzten Nädelchen aus; durch Umkrystallisiren aus verdünnter warmer Natronlauge kann die Verbindung gereinigt werden. Da alkalische Thymollösungen sich leicht dunkel färben, das Präparat also nicht rein weiss erscheint und sich nach vorstehendem Verfahren leicht etwas Natriumnitrit bildet, welches schwer auszuwaschen ist, so kann auch in der Weise verfahren werden, dass eine warme, schwach angesäuerte Lösung von Quecksilberoxydnitrat in eine alkoholische Thymollösung gegeben wird. — Ganz ähnlich ist die Darstellung der Doppelsalze mit Essigsäure oder Schwefelsäure. (**134**, 1889. p. 341, 384 u. 625; **36**, 1889. p. 371, 430 u. 710; **19**, 1889. p. 608.)

Zincum sulfocarbolicum. Zur *Darstellung eines ungefärbten Präparates* giebt J. Kranzfeld folgendes Verfahren an: Man mischt gleiche Theile krystallisirte Carbolsäure und concentrirte Schwefelsäure, lässt die Mischung einige Tage an einem warmen Orte stehen und löst sie dann in der vierfachen Menge Wasser. Man bringt die Lösung in einer geräumigen Schale auf das Wasserbad und setzt nach und nach so viel granulirtes Zink hinzu, dass zuletzt etwas davon ungelöst bleibt; indem sich das Zink löst, bildet sich Wasserstoff und die Flüssigkeit befindet sich die ganze Zeit unter dem reducirenden Einfluss desselben. Die Lösung wird dann auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft, durch Glaswolle filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Es werden ziemlich grosse, ganz weisse Krystalle erhalten; indem man die Mutterlauge unter Zusatz von einigen Stückchen Zink wieder verdampft, erhält man weitere Krystallisationen und kann damit fortfahren, bis die Krystalle nach dem Auflösen in Wasser anfangen, mit Baryumsalzen eine Trübung zu geben. (**133**, 1889. p. 390; **19**, 1889. p. 712; **134**, 1889. p. 427; **36**, 1889. p. 427.)

Sozojodol. Für Wundbehandlung sollen ausschliesslich das Kalium- und Natriumsalz angewendet werden, und zwar das Kaliumsalz überall da, wo es sich um Anwendung von Streupulver handelt, und das Natriumsalz in den Fällen, wo mit Lösungen gearbeitet werden muss. Die übrigen Sozojodolsalze finden für Specialfälle Anwendung, so das Zinksalz bei Nasen-, Rachen-, Kehlkopf-, kurz allen Schleimhautkrankheiten, wobei besonders die vorzügliche und prompte Wirkung der 1—2 %igen Zinklösung gegen Gonorrhoe genannt werden muss. Eine bequemere Anwendung des Zinksalzes als in Lösung ermöglichen die Urethral-Antrophore mit 2 % Sozojodol-Zink. 3—4 solcher Sozojodol-

Digitized by Google

Zink-Antrophoren sollen genügen, um selbst ganz veraltete Fälle von Gonorrhoe zur sofortigen Heilung zu bringen. Eingehende Mittheilungen über die Anwendung der Sozojodolsalze gegen Nasen-, Rachen- und Halskrankheiten finden sich in der Inaugural-Dissertation von C. Stern. (**36**, 1889. p. 495; **134**, 1889. p. 421.)

Nitschmann will durch das Sozojodol nicht andere billigere antiseptische Mittel verdrängen, findet dasselbe aber von vorzüglicher Wirkung zur Desinfection aller beschmutzten Wunden, wie solche in Fabriken häufig sich ereignen. Er wendet in solchen Fällen eine mit Hülfe von Lanolin bereitete Salbe an: Lanolini 40,0, Sozojodolnatrii 4,0. (**36**, 1889. p. 73; **134**, 1889. p. 73.)

Sozojodol-Silber-Ammonium wird dargestellt durch Zusatz von Ammoniak zu dem kalt gefällten Niederschlage des Sozojodolsilbers; es enthält 20 % Silber und 3 % Ammoniak. Aus den in verschiedener Weise modificirten Versuchsreihen, die Lübbert anstellte, erhellt, dass bezüglich des Einflusses einzelner Sozojodolpräparate auf die Entwickelung von Luftkeimen, von Eitercoccen, auf die Sterilisirung von Fäulnissflüssigkeiten, Sozojodolquecksilber und Sublimat fast genau dieselbe Wirkung entfallen, hieran reiht sich das Silbersalz. Jedenfalls hat das Experiment die antibacterielle Wirkung des Sozojodols dargethan und kann dadurch das günstige Resultat der Praktiker erklärt werden. (d. **36**, 1889. p. 751.)

Ueber *Jodirung phenolartiger Körper in ammoniakalischer Lösung* bezw. über die *Darstellung von Monojodthymol* berichteten C. Willgerodt und A. Kornblum. (**79**, 1889. p. 289; **19**, 1889. p. 555.)

Phenylessigsäure wurde von Williams bei Phthise angewendet und selbst in grossen Dosen gut vertragen; ähnlich wird Phenylpropionsäure angewendet. - Alivia verwendete Phenylessigsäure in Dosen von 2—6 g pro die innerlich bei Typhus. (**36**, 1889. p. 124 u. 319.)

Guajakol. Die Aufnahme von Guajakol in die Pharmakopöe schlug die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins in folgender Fassung vor: Eine klare, farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit von eigenartigem, aromatischem Geruche und dem spec. Gewicht 1,117. Sie siedet bei 201°, löst sich in 200 Theilen Wasser und lässt sich mit Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff klar mischen. Die weingeistige Lösung färbt sich durch wenig Eisenchlorid blau, durch einen grösseren Zusatz desselben grün. — 1 Volumtheil Guajakol gebe mit 2 Volumtheilen Petroleumbenzin eine trübe Mischung, welche sich jedoch auf weiteren Zusatz von 6 Volumtheilen des Benzins bei 15° klärt. Mit der doppelten Volummenge Natronlauge muss das Guajakol eine klare Mischung geben, welche sich in der zehnfachen Wassermenge klar und ohne Färbung auflöst. Die Mischung des Guajakols mit der doppelten Volummenge Kalilauge muss nach kurzer Zeit zu einer weissen, krystallinischen Masse

Digitized by Google

erstarren. — Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. (**19**, 1889. p. 222.)

Kreosot. Zur *Prüfung des Kreosots* lieferte W. Brandes einen Beitrag. Derselbe führt an der Hand eingehender Untersuchungen aus, dass die Prüfungsvorschriften der Ph. G. II. einer Abänderung bedürfen. Das spec. Gewicht 1,03—1,08 ist zu niedrig gewählt; derartig leichte Kreosote enthalten beträchtliche Mengen Xylenol. Bei der Prüfung mit Natronlauge ist die letztere zu concentrirt gewählt, auch entspricht sie nur etwa der halben Sättigungsmenge. An ihre Stelle ist zu setzen: 2 cc Kreosot müssen mit 4 cc Natronlauge und 4 cc Wasser klare Mischung geben. Bei der Collodiumprobe ist darauf zu achten, dass das Mischgefäss vollkommen trocken und das Collodium nicht sauer ist. Die Probe mit Ammoniak wird reines Kreosot niemals aushalten; es wird stets mehr Kreosot in Lösung gehen. Diese Probe ist am besten zu beseitigen. Die von der Ph. G. II. aufgenommene Glycerinprobe ist dagegen sehr geeignet, Carbolsäure und Cresol im Kreosot mit annähernd quantitativer Sicherheit zu bestimmen. — Ausserdem empfiehlt der Verfasser nachfolgende Proben der Berücksichtigung: 1. Werden 2 cc Kreosot, 4 cc Petrolbenzin und 4 cc einer kaltgesättigten Aetzbarytlösung geschüttelt, so darf weder die Benzinlösung eine blaue oder schmutzige, noch die wässerige Lösung eine rothe Färbung annehmen. — 2. Werden 10 cc alkoholische Kalilösung (aus 50 g Kalihydric. und 200 g Alkohol von 96°) mit 1 cc Kreosot durchschüttelt, so muss die ganze Masse nach einiger Zeit zu einem festen krystallinischen Kuchen erstarren, welcher nach ½ Stunde, wenn die Reactionswärme geschwunden, eine solche Festigkeit haben soll, dass er auch bei kräftigem Schütteln unverändert bleibt (fremde phenolartige Körper). — Endlich befürwortet der Verfasser die Aenderung der von Ph. G. II. aufgeführten Einzel- und Tagesdosis, da, seitdem von Husemann die Ungiftigkeit des Kreosots bewiesen wurde, das letztere von den Aerzten in beträchtlich höheren Gaben verordnet wird. (**19**, 1889. p. 111; **134**, 1889. p. 137.)

Die Pharmakopoë-Commission des deutschen Apothekervereins schlug für den Artikel „Kreosot" der Ph. G. II. wesentliche, den Ergebnissen der neueren Arbeiten über Kreosot entsprechende Verbesserungen und Zusätze vor: Kreosot ist eine im Sonnenlichte sich „nicht" bräunende Flüssigkeit von einem specifischen Gewicht „nicht unter 1,07". Zusatz zu den Identitätsreactionen: „Die weingeistige Lösung färbt sich mit einer geringen Menge Eisenchloridflüssigkeit tiefblau, mit einer grösseren derselben dunkelgrün." (Reactionen des Guajakols und Kreosols; unreines Kreosot nimmt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung an.) Neue Prüfungsreactionen: „Mit dem zehnfachen Volumen einer alkoholischen Kalilösung (1 = 5) gemischt, erstarrt das Kreosot nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse." (Die Reaction gewährleistet den nöthigen Gehalt

Digitized by Google

an Guajakol und Kreosol; mit Theerölen, Phenol und dergl. vermischtes Kreosot bleibt dauernd flüssig.) Ferner: „Wird 1 cc Kreosot mit 2 cc Petrolbenzin und 2 cc Barytwasser geschüttelt, so darf die Benzinlösung keine blaue oder schmutzige, die wässerige Flüssigkeit keine rothe Färbung annehmen.“ Man entdeckt durch diese Reaction eine unzureichende Reinigung des Kreosots von den giftig wirkenden Pyrogallol-Aethern des Buchenholztheers. (**19**, 1889. p. 351.)

Phenacetin. Für die Aufnahme in die Pharmakopöe wurde Phenacetin von der Pharmakopoe-Commission des deutschen Apothekervereins in folgender Fassung vorgeschlagen. Ein weisses, glänzendes, krystallinisches Pulver ohne Geruch und Geschmack, bei 135° schmelzend, kaum löslich in kaltem Wasser, mit etwa 80 Theilen siedenden Wassers, mit 9 Theilen kalten und 2 Theilen siedenden Weingeistes neutrale Lösungen gebend. Von Schwefelsäure wird es ohne Färbung aufgenommen, von Salpetersäure gelb gefärbt. Wird 0,1 g Phenacetin mit 5 cc Salzsäure kurze Zeit gekocht, so nimmt die nach dem Erkalten abfiltrirte und mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Kaliumchromatlösung in kurzer Zeit rubinrothe Färbung an. Beim Erhitzen schmilzt das Phenacetin und verbrennt angezündet mit leuchtender Flamme ohne Rückstand. 0,1 g Phenacetin, in 10 cc heissen Wassers gelöst, gebe nach dem Erkalten ein Filtrat, welches nicht getrübt wird, wenn man ihm Bromwasser bis zur Gelbfärbung zusetzt. (**19**, 1889. p. 223.)

Die *Darstellung des Phenacetins* bewirkt J. D. Riedel nach einem neuen Verfahren, welches gestattet, die Gesammtmenge des angewendeten Phenols auf Phenacetin zu verarbeiten. Paraamidophenetol wird durch Behandeln mit Natriumnitritlösung und Salzsäure zunächst in p-Aethoxydiazobenzolchlorid übergeführt und die Lösung des letzteren mit Phenol und Natriumcarbonat in Lösung behandelt, wodurch das monoäthylirte Dipara-Dioxyazobenzol in Gestalt eines gelben amorphen Niederschlags erhalten wird. Die Reinigung dieses Körpers wird durch verdünnte wässerige Lösung von Aetznatron bewirkt und derselbe aus dem Filtrat mit verdünnter Säure wieder abgeschieden. Dieser Körper wird unter Zugabe von Aetznatron in Alkohol gelöst und mit Bromäthyl 10 Stunden lang unter Druck auf 150° erhitzt, wodurch die Hydroxylgruppe des zweiten Phenolrestes äthylirt wird. Von dem Reactionsproducte wird der Alkohol abdestillirt, das gebildete Natriumbromid mit Wasser entfernt und unzersetzt gebliebenes Monoäthyldipara-dioxyazobenzol durch verdünnte Natronlauge ausgezogen. Der zurückbleibende Körper Dipara-diäthoxyazobenzol wird durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs in zwei Moleküle p-Amidophenetol gespalten. Die eine Hälfte desselben gelangt in den Betrieb zurück, während die andere Hälfte durch Acetyliren in Phenacetin übergeführt wird. (**134**, 1889. p. 561; **19**, 1889. p. 1094.)

Digitized by Google

Ueber Unterscheidung des Phenacetins von Acetanilid, Exalgin und Methacetin s. unter Acetanilid p. 312.

Die *Löslichkeit des Phenacetins*, welche nach Mittheilungen von A. Weller 1 in 2500 Th. Wasser bei 15° betragen sollte (**134**, 1889. p. 419), hat B. Fischer zu 1:1500 Th. Wasser bei 15° festgestellt. (**134**, 1889. p. 508.)

Ueber die *Löslichkeit des Phenacetins in Milchsäure* s. p. 251.

Lindmann veröffentlichte einen Fall, welcher von den unangenehmen, ja bedrohlichen Nebenwirkungen des Phenacetins Zeugniss ablegt und zu der Vorsicht ermahnt, in keinem Falle über 1 g der Maximaldose für den Tag hinauszugehen. (**19**, 1889. p. 381.)

Methacetin. Die grossen Erfolge, welche das Phenacetin (Paraacetphenetidin) als Antipyreticum und namentlich als Antineuralgicum erzielte, liessen es naheliegend erscheinen, dass auch die analoge Verbindung des Anisidins, d. h. der acetylirte Methyläther des Paraamidophenols oder das Paraacetanisidin, ähnliche Eigenschaften besitzen müsse. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde das betreffende, von Mahnert der Kürze halber mit dem Namen Methacetin bezeichnete Präparat auf sein medicinisches Verhalten geprüft. Der Verbindung kommen fäulnisswidrige und antipyretische Eigenschaften zu. 0,15—0,2 g verursachen bei fiebernden Kindern ein Zurückgehen der Temperatur zur Norm. Der Temperaturabfall erfolgt ziemlich allmälig, bleibt längere Zeit stabil, dann erfolgt wieder nach und nach der Anstieg. Von Nebenerscheinungen werden, besonders bei heruntergekommenen Personen, profuse Schweisse erwähnt Bei einem tuberkulösen Mädchen trat nach 0,2 g Methacetin innerhalb 2 Stunden Kollaps ein und die Temperatur sank von 39° bis auf 25°. Der Autor will bei Kindern 0,3 g nicht überschritten wissen; die energischere Wirkung des Methacetins gegenüber dem ziemlich harmlosen Phenacetin ist dadurch zu erklären, dass Methacetin leicht löslich ist und daher auch schneller resorbirt wird. Aus diesem Grunde ist aber bei der Darreichung des Methacetins bis auf Weiteres Vorsicht geboten. — Der Urin giebt nach Methacetingebrauch die Paraamidophenolreaction und besitzt reducirende Eigenschaften, ohne jedoch Zucker zu enthalten. (**134**, 1889. p. 228; **19**, 1889. p. 715; **36**, 1889. p. 255.)

Die *Darstellung* des Productes dürfte analog derjenigen des Phenacetins erfolgen: Paranitrophenol wird durch Natronlauge in das Natriumsalz verwandelt und dieses mit Chlormethyl in Chlornatrium und Nitranisol umgesetzt. Alsdann reducirt man das Nitranisol durch nascirenden Wasserstoff zu Anisidin (Paraamidoanisol) und verwandelt dasselbe durch Kochen mit Eisessig in die entsprechende Acetylverbindung.

Ueber die *Eigenschaften und Prüfung des Methacetins* berichtet A. Weller. Das Methacetin krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen, welche keinen Geruch und kaum einen Geschmack besitzen, es schmilzt bei 127° und siedet bei höherer

Digitized by Google

Temperatur unzersetzt. Die Löslichkeit des Methacetins in kaltem wie in heissem Wasser ist eine etwa sechsmal so grosse wie die des Phenacetins; es löst sich auch leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird weder durch Chlorbaryum, noch durch Silbernitrat und Schwefelammonium verändert. Alle chemischen Reactionen des Methacetins stimmen mit denen des Phenacetins vollständig überein; ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen den beiden Körpern ist zur Zeit noch nicht gefunden. Ausser den oben angeführten physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w., könnte höchstens zur Erkennung noch dienen, dass beim Kochen mit einer zur völligen Auflösung nicht hinreichenden Menge Wasser das Methacetin zu einer öligen Flüssigkeit schmilzt, welche beim Erkalten wieder erstarrt, während das Phenacetin, auf gleiche Weise behandelt, nicht schmilzt, sondern fest und unverändert bleibt. (**134**, 1889. p. 419; **19**, 1889. p. 710; **36**, 1889. p. 536.)

Ueber die Unterscheidung des Methacetins vom Acetanilid, Exalgin und Phenacetin s. unter Acetanilid p. 312.

Zur *Unterscheidung des Resorcins von Carbol- und Salicylsäure* giebt H. Boddé folgende Reactionen an: Setzt man zu einer Lösung von Resorcin in Wasser oder Spiritus einige Tropfen Natriumhypochloritlösung, so tritt violette Färbung auf, die bald in gelb übergeht. Beim Erwärmen oder bei reichlicherem Zusatz von Natriumhypochlorit nimmt die Flüssigkeit eine dunkelgelbrothe oder dunkelbraune Farbe an. Die vorübergehende violette Färbung ist noch deutlich sichtbar bei einer Lösung von 1 Theil Resorcin in 10000 Theilen Wasser, wobei auch die gelbe Färbung eine bleibende ist. Carbol-, Salicyl-, Benzoësäure zeigen die violette Färbung nicht, die Flüssigkeit bleibt farblos oder zeigt nur eine geringe Fluorescenz, nach dem Erwärmen wird sie nur ein wenig gelb. Auch Antifebrinlösung gab die violette Färbung nicht, dies wird nur auf Zusatz von Natriumhypochlorit nach einiger Zeit (in der Kälte) gelb. Pyrocatechin giebt mit dem Reagens vorübergehende Grünfärbung, Hydrochinon dagegen giebt schnell gelb bis roth. — Setzt man ferner zu einer Resorcinlösung zuerst einige Tropfen Salmiakgeist und dann einige Tropfen Natriumhypochloritlösung, so entsteht eine vorübergehende rothviolette Färbung; dann wird die Flüssigkeit gelb und beim Kochen dunkelgrün. Salicylsäure, Benzoësäure und Antifebrin werden unter diesen Bedingungen nicht gefärbt, Carbolsäure jedoch wird grünlich-blau. (**88a**, 1889. p. 163; **134**, 1889. p. 314; **36**, 1889. p. 718; **38**, 1889. Rep. 199; **19**, 1889. p. 656.)

Tectochinon. Ein im Teak-Hung, von Tectonia grandis aufgefundenes Chinon $C_{18}H_{16}O_2$. (**91**, 1888. p. 475.)

Thymol. Eine *neue Thymolreaction* hat L. van Itallie angegeben, mittelst welcher dasselbe noch bei einer Verdünnung von 1:20000 nachgewiesen werden kann. Zu der Thymol ent-

Digitized by Google

haltenden Flüssigkeit werden einige Tropfen Kalilauge und so viel Jodkaliumjodidlösung zugegeben, dass das Gemisch eben gelbbraun geworden ist. Beim mässigen Erwärmen tritt eine schöne rothe Färbung auf, die allmälig dunkler wird. Beim Stehenlassen oder beim stärkeren Erwärmen verschwindet die Färbung, gleichzeitig entsteht ein Niederschlag. (**19**, 1889. p. 228; **134**, 1889. p. 148; **36**, 1889. p. 225.)

Thymolpulver, welches beim Reiben im Porzellanmörser leicht elektrisch wird, lässt sich nach F. Sengewitz am besten durch Anwendung eines eisernen Mörsers herstellen, in welchem man das Thymol in nicht zu grosser Menge und unter Ausübung eines nur schwachen Druckes pulverisirt. Es bereitet dann der Dispensation keine grösseren Schwierigkeiten, wie z. B. Chinin. sulfuric. (**134**, 1889. p. 706.)

Annidalin oder Annidalin-Jodthymol ist ein von der Firma Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.-Elberfeld zum Patent angemeldetes Ersatzmittel des Jodoforms. Seine Darstellung geschieht nach einer von Messinger und Vortmann angegebenen neuen Methode, wonach man die verschiedensten jodirten Phenole erhalten kann. Trägt man nämlich eine Lösung von Jod in Jodkalium in eine alkalische, auf 50—60° erwärmte Phenol- (Cresol-, Resorcin-, Guajakol-, Naphtol- oder Thymol-) Lösung ein, wobei Jod im Ueberschusse vorhanden sein muss, so erhält man dunkelrothe, nicht krystallinische Niederschläge, welche sich gut abfiltriren, mit Wasser waschen lassen und auf porösen Thonplatten getrocknet werden können. Aus einer alkalischen Phenollösung erhält man einen violettrothen Körper, welcher geruchlos ist, sich in Wasser und verdünnten Säuren nicht löst, dagegen in Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich ist. Diesem Körper kommt die Formel $C_6H_3J_3O$ zu, und ist derselbe dem bereits bekannten Trijodphenol isomer; bezgl. der Constitution fassen ihn die Verf. als Dijodphenoljod $= C_6H_3J_2OJ$ auf. Das Jodthymol, dessen Formel noch nicht festgestellt wurde, ist roth gefärbt, welche Farbe sich im lufttrockenen Zustande Monate lang hält. Im feuchten Zustande, in ein verschlossenes Gefäss gebracht, zersetzt es sich unter Jodabgabe und geht in ein gelbes Product über. In ähnlicher Weise zersetzt es sich auch am Lichte. Beim Liegen an freier Luft im Dunkeln behält es dagegen seine Farbe Wochen lang. (**24**, 1889. p. 2312; **134**, 1889. p. 747; **19**, 1889. p. 1043; **36**, 1889. p. 637.)

Formyl-p-amidophenoläther ist eine neue nach patentirtem Verfahren von Fr. Bayer & Co. in Elberfeld dargestellte Substanz. Salzsaurer p-Amidophenoläthyläther wird mit getrocknetem ameisensauren Natron und Ameisensäure am Rückflusskühler zusammengeschmolzen, und die Schmelze mehrmals mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der Filtrate scheidet sich die genannte Verbindung in schönen, weissen, glänzenden, geschmacklosen Blättchen von 69° Schmelzpunkt aus. Die Verbindung ist wenig löslich in

Digitized by Google

kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, Aether, Alkohol. Von dem Phenacetin unterscheidet sich die Formylverbindung dadurch, dass sie antipyretische Eigenschaften so gut wie gar nicht, dagegen eine ausserordentlich grosse Einwirkung auf das Rückenmark besitzt, und zwar hebt sie die Wirkungen des Strychnins auf, weshalb sie als ein vorzügliches sicheres Gegengift gegen dasselbe zu gebrauchen ist. (d. **36**, 1889. p. 710; **134**, 1889. p. 625.)

c. Aromatische Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Benzoësäure. Zur *Bereitung der Benzoësäure aus Harz* giebt A. Starting folgendes Verfahren an: Ein Kasten von 2¼ Fuss Länge, 1 Fuss Breite und 1 Fuss Tiefe wird, wenn die Innenfläche nicht glatt gehobelt ist, mit Glanzpapier überklebt, auch der Deckel und die Fugen von Aussen verklebt. Ein rundes Loch, der Grösse des Sublimirgefässes genau entsprechend, wird mittelst einer feinen Säge und einer Raspel in die Längsseite des Kastens gemacht. Ein Gefäss aus Messing oder Kupfer von 3 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe (man findet in Colonialwarenhandlungen Waagschaalen von dieser Form, die sich sehr gut dazu eignen, nur müssen sie aus einem Stück Metall gemacht sein, der Boden darf nicht eingelöthet sein) wird mit 35 g gepulverter Siam-Benzoë beschickt und durch drehende Bewegung etwa ½ Zoll tief dem Kasten fest eingefügt, nachdem man diesem vorher eine feste Lage gegeben hat. 2—3 Zoll über dem Sublimirgefäss hängt eine runde Pappscheibe, um das Zurückfallen des Sublimats zu verhindern. Man erhitzt nun mit einer kleinen Spiritusflamme während der Dauer von 4 Stunden, lässt erkalten und nimmt das Sublimirgefäss aus dem Kasten, ohne diesen aus seiner Lage zu entfernen. Der Rückstand muss eine schwarze, poröse Masse darstellen. Diese wird herausgekratzt, das Gefäss von Neuem mit 35 g Benzoë beschickt und wieder 4 Stunden erhitzt. Verf. macht auf diese 3 Sublimationen täglich, für jede ist ungefähr 70 g Spiritus erforderlich. Wenn der Schluss zwischen Kasten und Sublimirgefäss locker wird, so legt man um den Rand des Sublimirgefässes einen Papierstreifen. Man kann auf diese Weise viele Tage sublimiren, ehe der Kasten geöffnet und entleert zu werden braucht. Bei der letzten Bereitung wurden 14 Sublimationen gemacht, ehe der Kasten geöffnet wurde. Es waren in demselben 120 g einer weissen Säure, die nur einen schwachen Stich in's Gelbe zeigte. Die Ausbeute betrug also 25 %. (**19**, 1889. p. 410; **134**, 1889. p. 341.)

Quecksilberbenzoat, Hydrargyrum benzoïcum oxydatum, wird von Stukowenkow warm empfohlen zur Anwendung bei syphilitischen Krankheiten. Das benzoësaure Quecksilberoxyd entspricht der Formel $Hg(C_6H_5COO)_2 + H_2O$, enthält gegen 43,5 % Quecksilber und wird durch Wechselzersetzung von Alkalibenzoat

Digitized by Google

mit einem Quecksilberoxydsalze dargestellt. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, geruch- und geschmacklos, in reinem Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und in schwacher Kochsalzlösung (indem es mit Haloidsalzen leicht lösliche Doppelsalze bildet). Zu Urethralinjectionen dienen Lösungen von 1:1000 bis 2000, und zu Umschlägen bei syphilitischen Wunden Lösungen von 1:250 bis 500, denen immer eine dem Salze gleiche Menge Chlornatrium zugesetzt wird. Zu subcutanen Injectionen wird es in Verbindung mit Cocaïn angewendet: Hydrargyri benzoici 0,2 bis 0,3, Aquae dest. 40,0, Natrii chlorati 0,1, Cocaïni hydrochlor. 0,15. (**133**, 1889. p. 90; **134**, 1889. p. 176; **19**, 1889. p. 318; **36**, 1889. p. 191.)

E. Lieventhal giebt folgende Darstellungsmethode an: Man löst 125 Theile Hydrargyrum oxydatum unter gelindem Erwärmen in 250 Theilen Acidum nitricum von 1,20 spec. Gewicht, verdünnt die Lösung mit 4000 Theilen Aqua und filtrirt. Andererseits löst man 188 Theile Natrium benzoïcum in 4000 Theilen Aqua, filtrirt und mischt hierauf beide Lösungen allmälig und unter Umrühren. Der entstandene voluminöse Niederschlag wird auf einem leinenen Kolatorium gesammelt, mit kaltem destillirten Wasser sorgfältig ausgewaschen, dann ausgepresst und in gelinder Wärme getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Präparat ist ein weisses, leichtes Pulver, schwer löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Wasser, leicht löslich dagegen in Wasser bei Gegenwart seines halben Gewichtstheiles Chlornatrium. Diese letztere kochsalzhaltige Lösung wird durch neutrale Eisenchloridlösung hellbraun, durch Aetzkali gelb gefällt und giebt die übrigen bekannten Quecksilberreactionen; Eiweiss wird nicht gefällt, weshalb das Präparat sich auch besonders zu subcutanen Injectionen eignet. Bei Einwirkung von Alkohol oder Aether färbt sich das Präparat gelb; möglicherweise wird es durch diese Agentien in basisches Salz umgewandelt. (**133**, 1889. p. 310; **19**, 1889. p. 606; **36**, 1889. p. 431; **134**, 1889. p. 355.)

Nach J. Kranzfeld ist es vortheilhafter, das Präparat in ähnlicher Weise wie das Quecksilbersalicylat darzustellen. Man fällt 270 Th. Hydrarg. bichlor. corrosiv. in wässeriger Lösung mit Natronlauge, wäscht das Quecksilberoxyd mit Wasser völlig aus und vertheilt es in einer Porzellanschale mit einer hinreichenden Menge Wasser. Dann fügt man 244 Th. Benzoësäure (oder etwas mehr) hinzu und erhitzt so lange im Dampfbade, bis eine gezogene Probe sich vollständig in Alkohol oder in Kochsalzlösung auflöst. Während des Rührens verschwindet die gelbe Farbe des Quecksilberoxydes, man erhält eine gleichartige weisse Masse, welche mit heissem Wasser zur Entfernung überschüssiger Benzoësäure gewaschen, hierauf getrocknet und zerrieben wird. Alkohol zum Auswaschen der Benzoësäure zu verwenden empfiehlt sich nicht, weil dieser das Präparat in freie Benzoësäure und ein gelbes basisches Quecksilberbenzoat spaltet. (**133**, 1889. p. 390; **134**, 1889. p. 429; **19**, 1889. p. 709.)

Digitized by Google

Das *Saccharin, seine Eigenschaften und Bedeutung.* Die Abhandlung bespricht die Benennung des Präparats, die Darstellung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, das Verhalten im Organismus, die Wirkung als Antiferment und Antisepticum, die Bedeutung in volkswirthschaftlicher Beziehung sowie den Nachweis des Saccharins. Der Verfasser (Kr.) glaubt den Schluss ziehen zu müssen, dass das Saccharin 1. ein für die Therapie sehr wichtiges Präparat darstellt und namentlich auch als Würze für die Speisen und Getränke der Diabetiker hoch zu schätzen ist; 2. ein sehr werthwoller Stoff für die Gährungsgewerbe ist, da es allen geistigen Getränken mit geringem Alkoholgehalt grössere Haltbarkeit verleiht; 3. ein sehr wohlfeiler Süssstoff und in Verbindung mit dem Stärkezucker ein Ersatz für den theureren Rohrzucker ist. Als solcher findet er zwar in der Gegenwart noch keine grössere Verbreitung, in der Zukunft dürfte sie jedoch eine viel umfangreichere werden, und das Saccharin sogar volkswirthschaftliche Bedeutung erlangen, aber nur unter folgenden Bedingungen: Es muss sich das zur Verwendung kommende Saccharin im Zustande völliger Reinheit befinden: — es muss der Fabrikant der betreffenden Saccharinpräparate (Nahrungsmittel und Getränke) die ausreichende Garantie für völlige Reinheit und Unschädlichkeit der an Stelle des Rohrzuckers benutzten Surrogate, wie z. B. Stärkezucker und Stärkesyrup, übernehmen, — und darf durch die saccharinhaltigen Fabrikate keine Täuschung des Publikums beabsichtigt werden dadurch, dass Letzteres glauben könnte, es habe in fraglichen Substanzen nur mit Rohrzucker versetzte Nahrungsmittel und Getränke vor sich; es muss vielmehr jedes derartige Fabrikat deutlich die Signatur als Saccharinpräparat an sich tragen, so dass Jedermann über die Natur desselben im Klaren ist. (134, 1889. p. 77.)

L. Dohme stellte fest, dass das Saccharin durchaus keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge zahlreicher Sulfamin-Abkömmlinge ist. Die Zusammensetzung des Handels-Saccharins hat Dohme, wie folgt, gefunden: Benzoësäuresulfinid 30 bis 40 % (das süsse Princip); Parasulfaminbenzoësäure 50 bis 60 %; Orthotoluolsulfamid, Orthosulfaminbenzoësäure, orthosulfobenzoësaures Kalium und Ammonium 10 %. — Die Trennung dieser Verbindungen ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Löst man das Gemenge in heissem Wasser auf, so scheidet sich beim Erkalten zuerst die Parasulfaminbenzoësäure in glänzenden bei 280° C. schmelzenden Blättchen aus. Aether entzieht dem Gemenge nur das Benzoësäuresulfinid, welches in bei 223 bis 225° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Der Referent des Archivs der Pharmacie fand in einem deutschen Saccharin, wie Dohme, nur 40 % in Aether löslichen Benzoësulfinides; zur Auflösung des Saccharins in heissem Wasser bedarf es von letzterem sehr grosser Mengen; auch scheint das erste Krystallisationsproduct durchaus kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge zum mindesten von Parasulfaminbenzoësäure und

Digitized by Google

Benzoësäuresulfinid zu sein. (**5**, 1889. p. 135; **19**, 1889. p. 1100.)

Bei der *Untersuchung von Saccharin* fand G. H. Horn, dass beim Niederschlagen einer Lösung desselben mittelst Citronensäure ein krystallinischer Niederschlag erhalten wird, dem der süsse Geschmack gänzlich fehlt, während bei der Behandlung mit Mineralsäuren ein amorphes, intensiv süss schmeckendes Präcipitat entsteht. Nach Meyer verhalten sich auch Oxalsäure und Essigsäure in dieser Beziehung der Citronensäure analog. Es konnten so 30 % eines nicht mehr süss, sondern schwach sauer schmeckenden Niederschlages erhalten werden. Verfasser theilt daher mit Salkowsky die Ansicht, dass das im Handel vorkommende Saccharin nur zum Theil aus Orthosulfaminbenzoësäure-Anhydrid besteht und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Parasulfaminbenzoësäure enthält. Auch noch auf anderem Wege gelangte Verfasser zu demselben Resultat. Werden 0,2 g Saccharin mit 800 cc Wasser angerieben und während zweimal 24 Stunden geschüttelt, dann wird, selbst wenn nochmals 80 cc Wasser zugesetzt werden, eine klare Lösung nicht erhalten, auch dann nicht, wenn noch weitere 40 cc Wasser hinzugefügt werden und man noch 24 Stunden stehen lässt, während hier doch das Verhältniss von Saccharin zu Wasser wie 1 zu 1000 ist. Die nicht gelöste Substanz wurde auf einem Filter gesammelt, abgewaschen und geprüft. Es konnte der süsse Geschmack nicht mehr nachgewiesen werden. Die Löslichkeit des durch Behandlung des Saccharins mit Oxalsäure erhaltenen Niederschlags in Wasser wurde zu 1 zu 3230 bestimmt, während auch bei der Behandlung mit Aether festgestellt wurde, dass in dem Saccharin, wie es im Handel angetroffen wird, zwei Substanzen von verschiedener Löslichkeit vorkommen. (**14**, 1889. p. 1027; **36**, 1889. p. 688.)

Zum *Nachweis von Saccharin* hatte Börnstein (s. Jahresber. 1888. p. 307) eine Reaction angegeben, welche auf der Bildung eines Sulfophtaleïns und der durch dasselbe bedingten Fluorescenz in alkalischer Lösung beruhte. Zur Ausführung wird der Ausschüttelungsrückstand mit Resorcin und etwas conc. Schwefelsäure erhitzt. Auf späteren Zusatz von Wasser und Natronlauge tritt starke grüne Fluorescenz auf. — Gegen diese Probe wendet jetzt Samuel C. Hooker ein, das sie werthlos sei, da schon Resorcin allein beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein Reactionsproduct gebe, dessen alkalische Lösung eben solche Fluorescenz zeigt. — Hierzu bemerkt E. Börnstein, dass eine Täuschung ausgeschlossen sei, wenn man der ausserordentlichen Intensität der Fluoresceïnreaction Rechnung trage. Während bei Anwesenheit von Saccharin in Nahrungsmitteln schon durch 0,005 g des Aetherrückstandes mit 0,01 g Resorcin und 2—3 Tropfen Schwefelsäure eine unzweifelhafte Reaction eintritt, bedarf es der Einwirkung von Schwefelsäure auf mehrere Decigramme Resorcin, um einen grünlichen Schimmer erkennen zu lassen. (**24**, 1888. p. 3395 u. 3396; **134**, 1889. p. 57 u. 183; **36**, 1889. p. 336.)

Digitized by Google

Nach Versuchen von B. Haas ist die Probe Börnstein's zum Nachweis von Saccharin im Süsswein nicht zu brauchen, da dieser beim Ausschütteln mit Aether an denselben auch andere Stoffe abgiebt, die mit Resorcin und Schwefelsäure dieselbe Reaction geben. Der Beweis hierfür wurde unzweifelhaft erbracht mittelst eines von der Wiener Weltausstellung 1873 stammenden Süssweines, der von dem Verdachte, Saccharin zu enthalten, nicht betroffen werden konnte. In der That giebt Weinsäure beim Erhitzen mit Resorcin und Schwefelsäure Resorcintartreïn, dessen alkalische Lösung eine dunkelrothe Farbe mit äusserst starker Fluorescenz zeigt, wie Resorcin-Phtaleïn. (**130**, 1889. p. 53; **134**, 1889. p. 220; **36**, 1889. 336.)

Als besonders brauchbar wird die von Schmitt (s. Jahresber. 1887. p. 552) angegebene Methode zum Nachweis des Saccharins empfohlen; dieselbe eignet sich auch zur quantitativen, d. h. kolorimetrischen Bestimmung. (**134**, 1889. p. 183.)

Ueber den *Einfluss des Saccharins auf die Verdauung* von P. C. Plugge. Derselbe hat durch seine Versuche die Beantwortung der Fragen versucht, ob das Saccharin Einfluss hat auf die Digestion im Munde, und ob es die Wirkung des Ptyalin, des Pepsin, des Trypsin oder die saccharificirende Wirkung des Pankreassaftes beeinträchtigt. Verf. ist der Meinung, dass die Anwendung des Saccharins als Ersatz für Zucker in Nahrungsmitteln nicht statthaft, bei Diabetikern aber schädlich sei, weil bei diesen ganz besonders viel von einer guten Verdauung abhängt. (d. **98**, 1889. p. 8; **19**, 1889. p. 561.)

Dujardin-Beaumetz, welcher bekanntlich die Schädlichkeit des Saccharins stets nachdrücklichst betont hatte, hat späterhin bekennen müssen, dass es mit der Schädlichkeit desselben nicht so schlimm bestellt sei. — Petschek und Zerner fanden, dass das freie Saccharin allerdings die amylolytische Wirkung des Speichels (Ptyalins) abschwächt, dass diese Wirkung aber lediglich den sauren Eigenschaften des Saccharins zuzuschreiben ist und dass sie wegfällt, sobald man an des letzteren Stelle das saccharinsaure Natrium verwendet. Aehnliche Ergebnisse zeigten sich gegenüber der Verdauungsthätigkeit des Magens. Auch hier konnte eine geringe Verzögerung der Pepsinwirkung für das freie Saccharin beobachtet werden, doch kommt dieselbe auf rein mechanischem Wege zu Stande, indem das Pepsin leicht an feinpulverigen Substanzen zu haften scheint. Das Natriumsalz dagegen verzögerte die Pepsinverdauung selbst in den kolossalen Gaben von 5 g in keiner Weise. (d. **134**, 1889. p. 421.)

Methylsaccharin. Durch Anwendung einer neuen (patentirten) Reactionsfolge zur Darstellung der von J. Remsen und C. Fahlberg entdeckten Sulfinide erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik das Methylsaccharin oder Methylbenzoësäuresulfinid. Sie führt die bisher unbekannten aromatischen Cyanorthosulfamide durch Wasserzufuhr und Abspaltung von Ammoniak (Verseifung) in die entsprechenden Sulfinide über. Paratoluidinmetasulfosäure

Digitized by Google

wird durch Kochen ihrer Diazoverbindung mit wässeriger cyankaliumhaltiger Kupfercyanürlösung (nach Sandmeyer) in die entsprechende Toluolcyansulfosäure übergeführt. Das aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Kaliumsalz der vorstehend erwähnten Säure wird bei 100–110° völlig entwässert und mit Phosphorpentachlorid zusammen auf 100° erhitzt, wodurch das bei 67° schmelzende Toluolcyansulfochlorid gebildet wird. Die Ueberführung dieses letzteren in das entsprechende Toluolcyansulfamid kann durch Einwirkung von wässerigem, alkoholischem oder gasförmigem Ammoniak oder durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat geschehen. Das durch Umkrystallisiren aus Pyridin gereinigte Toluolcyansulfamid wird in wässeriger Natronlauge aufgelöst und die fast neutrale Lösung einige Stunden lang gekocht. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt das Methylsaccharin als weisses Krystallpulver aus; einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt, um dasselbe in farblosen glänzenden, bei 246° schmelzenden Prismen zu erhalten. Das Methylsaccharin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem bedeutend leichter löslich und schmeckt gleich dem Benzoësäuresulfinid (Saccharin) intensiv süss; das Methylsaccharin soll auch für dieselben Zwecke wie das Saccharin Verwendung finden. (**126**, 1889. p. 494; **36**, 1889. p. 730; **134**, 1889. p. 562.)

Salicylsäure. Zum *Nachweis von Paraoxybenzoësäure in der Salicylsäure* (Orthosäure) benutzt O. de Koninck die Eigenschaft der ersteren, sich mit Wasserdämpfen nicht zu verflüchtigen. Man dampft zu dem Zwecke eine gewisse, aber nicht zu grosse Menge der zu untersuchenden Säure, welche man fein gepulvert mit Wasser übergossen hat, langsam in einer Porzellanschale bis zur Trockne ab, worauf sich die Säure ganz und gar verflüchtigt haben muss. Bleibt ein Rückstand, so rührt dieser nur von einem Gehalt an Parasäure oder einem Gemische derselben mit Orthosäure her. Eine Schmelzpunktbestimmung vermag hier weitere Aufschlüsse zu geben. (**38**, 1889. R. p. 77; **134**, 1889. p. 222; **36**, 1889. p. 321.)

Ueber die *Bestimmung der in künstlicher Salicylsäure anwesenden homologen Säure mittelst der acidimetrischen Methode* nach A. B. Prescott und E. E. Ewell siehe Jahresber. 1888. p. 308; auch **19**, 1889. p. 417.

Ueber die *Verunreinigungen der Handels-Salicylsäure und deren Nachweis* von B. Fischer. Verf. beschreibt eingehend zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kresotinsäure und zwar eine directe Titrirung mittelst $^1/_{10}$-Normal-Baryumhydratlösung unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator und eine Bestimmung durch Anreicherung in hochprocentigen Gemischen; diese lässt sich unter Benutzung des Umstandes erreichen, dass die normalen Kalksalze der Kresotinsäure in Wasser sehr viel leichter löslich sind als diejenigen der Salicylsäure. Durch Ueberführung beider Säuren in die normalen Kalksalze und mehrfaches Umkrystallisiren der letzteren gewinnt

Digitized by Google

man schliesslich eine Mutterlauge, in welcher bis zu 50 % Kresotinsäure enthalten sind. Nachdem das Säuregemisch in Freiheit gesetzt und in geeigneter Weise vorbereitet ist, bestimmt man den Kresotinsäuregehalt durch Titriren wie vorher. — Ein Kresotinsäuregehalt der Salicylsäure ist schon bei genauer Beobachtung des Schmelzpunktes erkennbar. Der letztere wird unregelmässig und der Endpunkt des Schmelzens erniedrigt. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes wurde bei Gemischen mit 0,7—6 % Kresotinsäuregehalt beobachtet und innerhalb dieser Grenzen dem Kresotinsäuregehalt proportional befunden; bei 5 % Kresotinsäuregehalt betrug die Erniedrigung des Endpunktes des Schmelzens etwa $3^1/_2$ °. Man verfährt am besten so, dass man zu gleicher Zeit das Schmelzen reiner Salicylsäure und des zu untersuchenden Präparates beobachtet. Und zwar füllt man die im Exsikkator getrockneten Säuren in sehr dünnwandige Schmelzröhrchen, senkt das Thermometer in ein Becherglas mit Schwefelsäure nebst Rührvorrichtung ein und erhitzt. Sobald das Thermometer 150° zeigt, befestigt man die Röhrchen an dasselbe und beobachtet unter vorsichtigem Erhitzen genau den Punkt, bei dem Alles geschmolzen ist. —

Dieser Untersuchungsgang ist jedoch für pharmaceutische Zwecke zu umständlich; ein zur Aufnahme in die Pharmakopöe geignetes Verfahren, den Nachweis von Kresotinsäure schon bei einem Gehalte von ca. 1 % an in der Salicylsäure zu erbringen, gründet Fischer darauf, dass Gemenge von Kresotinsäure und Salicylsäure beim Erhitzen unter Wasser ölig werden, während reine Salicylsäure bekanntlich in Wasser von 100° noch nicht schmilzt. Eine Salicylsäure mit 10 % Kresotinsäure schmilzt noch nicht unter siedendem Wasser, eine solche mit 14 % schmilzt nicht, wird aber teigig. Mit 30 % schmilzt sie unter siedendem Wasser, mit 40 % bleibt sie selbst bei Handwärme flüssig. Man verfährt in folgender Weise: 3 g Salicylsäure werden in 15 cc Wasser, welches in einem 200 cc-Kölbchen zum Sieden erhitzt ist und etwa 1—2 g reines (eisenfreies) Calciumcarbonat aufgeschlämmt enthält, eingetragen. Nach erfolgter Neutralisation wird die Flüssigkeit (Filtration ist nicht nöthig) unter Umschwenken auf freier Flamme auf etwa 5 cc eingekocht, so dass schon in der Hitze starke Krystallausscheidung stattfindet. Nach dem Erkalten wird die noch mit etwas Wasser verdünnte Mutterlauge in ein weites Reagensrohr abgegossen, in diesem bis auf etwa 1 cc eingekocht und durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht. Man verdünnt mit 1 cc Wasser, giesst die Mutterlauge durch ein mit loser Watte verstopftes Trichterchen in ein Reagensrohr ab. Aus dem nochmals auf etwa 1 cc eingekochten Filtrate fällt beim Versetzen mit Salzsäure bei einem Kresotinsäuregehalt der ursprünglichen Säure von 3—5 % ein Säuregemisch in relativ grosser Menge aus, das unter heissem Wasser schmilzt und als dicker Oeltropfen am Boden des Rohres sich ansammelt. Säuren mit 0,5—1 % Kresotinsäuregehalt zeigen diese

Digitized by Google

Erscheinung noch nicht, die bei ihnen durch Salzsäure abgeschiedene Säuremenge ist sehr gering und schmilzt auch beim Erwärmen nicht. —

Zum *Nachweis der α-Oxyisophtalsäure* unterwirft man die Salicylsäure der Destillation mit Wasserdampf. Die Oxyisophtalsäure bleibt alsdann als leichtes, graues Pulver oder in Form kleiner Wärzchen im Destillationsgefäss zurück und lässt sich mit Aether ausschütteln. Durch Auflösen in sehr viel heisser Salzsäure und Filtration über Kohle erhält man sie in Nädelchen, die bei 300—305° unter Zersetzung schmelzen. (**134**, 1889. p. 327; **19**, 1889. p. 708; **36**, 1889. p. 438.)

Zur *Unterscheidung der mit Eisenchlorid entstehenden Violettfärbung der Salicylsäure von den ähnlichen Färbungen des Phenols und Resorcins* verwendet L. van Itallie Milchsäure. Während bei Phenol oder Resorcin die Violettfärbung unmittelbar in eine gelbgrüne Färbung übergeht, bleibt bei Salicylsäure die ursprüngliche violette Färbung auch bei einigermassen grösseren Mengen von Milchsäure bestehen. (**14**, 1889. p. 100; **36**, 1889, p. 160.)

Nach Griffiths kommt *Salicylsäure* in verschiedenen Liliaceen, z. B. Tulipa, Yucca, Hyacinthus vor. (Journ. Chem. poc. 1889. 20 Juni.)

L. Reuter fand *Salicylsäuremethyläther* als Bestandtheil der echten Senegawurzel. (**19**, 1889. p. 313.) Vergl. S. 106.

Quecksilbersalicylat. Zur *Darstellung* dieses Präparates wurden verschiedene Methoden veröffentlicht. J. Kranzfeld lässt 1 Mol. frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit 1 Mol. Salicylsäure und der nöthigen Menge Wasser erhitzen. (**134**, 1888. p. 753; **36**, 1889. p. 578.)

Eine ähnliche Methode giebt E. Pieszczek an. Danach löst man 27 Theile Quecksilberchlorid in der 20fachen Menge lauwarmen Wassers, lässt auf ca. 150° C. abkühlen und filtrirt diese Lösung langsam unter Rühren in eine kalte Mischung von 81 Theilen offic. Natronlauge und 200 Theilen Wasser. Nach dem Absetzenlassen wird das Oxyd erst unter Abgiessen, sodann auf dem Filter mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaction gewaschen. Man spült dasselbe nun in seinem schlammigen Zustande sogleich in einen Kolben, vertheilt es durch Umschwenken sorgfältig in so viel Wasser, dass eben eine dünnflüssige Mischung entsteht, fügt auf einmal 15 Theile Salicylsäure hinzu, mischt wieder gut und erhitzt nun den Kolben auf dem Dampfbade. Bald ist die gelbe Farbe des Quecksilberoxydes in die schneeweisse des salicylsauren Quecksilberoxydes umgewandelt, wenn der Kolbeninhalt durch Umschwenken fleissig durchmischt wird. Von Wichtigkeit ist hierbei, dass keine Klümpchen Quecksilberoxyd von der Masse des Salicylates umhüllt bleiben, was jedoch durch gute Mischung leicht vermieden werden kann. Man giebt das fertige Salicylat auf ein Filter und wäscht es zur Entfernung der überschüssigen Salicylsäure mit warmem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction des Waschwassers. In mässiger Wärme getrocknet, bildet das Präparat ein schneeweisses,

Digitized by Google

lockeres, amorphes Pulver, welches, wie das Kranzfeld'sche Präparat, in etwas Wasser vertheilt auf Zusatz weniger Tropfen Natronlauge sich sofort vollkommen klar löst. Die Analyse lieferte statt der berechneten Menge Hg von 59,52 % die gefundene von 59,16 %. Hiernach ist das Salz ein basisches und entspricht der Formel $C_7H_4HgO_3$. (**19**, 1889. p. 172; **36**, 1889. p. 356.)

C. Goepel veröffentlicht folgende Vorschrift: 2 g Quecksilberoxyd werden in Essigsäure mit einem geringen Zusatz von Wasser und unter Anwendung von Wärme gelöst, diese Lösung mit Wasser auf 200 cc verdünnt und mit einer Lösung von Natriumsalicylat versetzt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und mit Wasser so lange ausgewaschen wird, bis weder Schwefelwasserstoff noch Eisenchlorid eine sichtbare Veränderung im abtropfenden Wasser mehr hervorbringen. Der Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein amorphes weisses Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, hingegen leicht löslich in Chlornatriumlösung ist. Aus diesem Grunde kann man die Fällung des Salicylates aus Quecksilberchloridlösung nicht bewirken. Beim Uebergiessen mit Natronlauge erfolgt gelbe pulverige Ausscheidung von Quecksilberoxyd. Ausbeute 3 g (letztere muss als eine sehr schlechte bezeichnet werden, da, wenn man mit Goepel die Bildung eines Neutralsalzes annimmt, 4,38 g theoretische Ausbeute hätten erzielt werden müssen. Anmerkg. des Referenten der Ph. Centralhalle). Das neutrale Salz enthält 42,2 % Quecksilber, vorausgesetzt, dass die von Goepel aufgeführte Zersetzungsgleichung den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, was noch zu beweisen wäre; es frägt sich auch, ob sich nach der von demselben angegebenen Methode ein Neutralsalz, welches auf alle Fälle dem basischen Salz vorzuziehen wäre, wirklich erhalten lässt, oder ob unter Abspaltung freier Salicylsäure nicht ebenfalls ein basisches Salz entsteht. (**134**, 1889. p. 206; **36**, 1889. p. 357.)

Ueber die *verschiedenen Salicylate des Quecksilbers* berichten H. Lajoux und Al. Grandval. Dieselben machen unter Hinweis auf ihre früheren Arbeiten (s. Jahresber. 1881/2. p. 594) besonders darauf aufmerksam, dass es nicht nur ein Salicylat des Quecksilbers giebt, sondern zwei Salicylate der Quecksilberoxydulreihe und zwei der Quecksilberoxydreihe; mit letzteren haben sich die Verfasser beschäftigt. Durch Erhitzen von 1 Mol. gelben Quecksilberoxyd mit 2 Mol. Salicylsäure stellten die Verfasser das neutrale oder normale Salz von der Formel $C_7H_4HgO_3$ dar. Es bleibt 1 Mol. freier Salicylsäure übrig und merkwürdigerweise soll sich das Salz überhaupt nicht bilden, wenn zur Darstellung nur die theoretisch nöthige Menge, also 1 Mol. Salicylsäure, verwendet wird. — Das saure Salicylat von der Formel $(C_7H_5O_3)_2Hg$ wird durch Fällung von Mercurinitratlösung mit Natriumsalicylat erhalten, dieses Salz besitzt noch die phenolartigen Eigenschaften der Salicylsäure. (**75**, XX. 1889. p. 5; **19**, 1889. p. 906; **134**, 1889. p. 450.)

Digitized by Google

Wie in der Ph. Centralhalle des Näheren ausgeführt wird, sind die im Vorstehenden gebrauchten Bezeichnungen: „basisches" und „neutrales Quecksilbersalicylat" ungenau; überhaupt lässt die chemische Nomenclatur bezüglich einer einwandsfreien Benennung der beiden Reihen der Salze der sogenannten Phenolsäuren, zu denen die Salicylsäure gehört, zweifellos eine Lücke offen.

Der Referent der Ph. Ztg. führt aus, dass behufs endgültiger Klärung der Frage die erhaltenen Präparate analytisch auf ihren Hg-Gehalt controlirt und in ihren Eigenschaften, besonders aber ihr Verhalten gegen Natronlauge genau beschrieben werden müssen.

Müller ist der Ansicht, dass das Quecksilbersalicylat den Körper unverändert durchwandert, da sich aus dem Harn, der entsprechend behandelt den Nachweis von Quecksilber und Salicylsäure gestattet, durch Ausschütteln mit Aether keine Salicylsäure aufnehmen liess. (Monatsh. f. prakt. Dermat. 1889. 304.) Dass sich aus dem Harn keine freie Salicylsäure mittelst Aether ausschütteln lässt, ist, wie auch Müller ausspricht, noch kein Beweis, dass das Quecksilbersalicylat den Organismus unzersetzt durchläuft. Dass aber bei der Lösung des Quecksilbersalicylats in Natriumchloridlösung nicht vielmehr eine Spaltung desselben vorliegt, ist zur Zeit noch nicht aufgeklärt. (Referent der Ph. Centralh. 1889. p. 301.)

Quecksilbersalicylat wird von Neisser in folgender Form zur Einspritzung angewendet: Hydrarg. salicyl. 1, Paraff. liquid. 10. Vorher umschütteln. (**36**, 1889. p. 641.)

Zinksalicylat bereitet man nach L. van Itallie folgendermassen: 34 g salicylsaures Natrium und 29 g Zinksulfat werden mit ungefähr 125 g Wasser einige Minuten gekocht. Nach Abkühlung bringt man den Krystallbrei auf ein Filter, wäscht ihn einigemal mit geringen Mengen Wasser ab und krystallisirt dann aus kochendem Wasser das Zinksalicylat um. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättchen, welche Lackmuspapier röthen, Congopapier aber nicht verändern. Das Salz entspricht der Formel $\left(C_6H_4\left\langle{OH \atop COO}\right.\right)_2Zn + 2H_2O$, der Gehalt an Zinkoxyd beträgt 21 %. Es ist löslich in etwa 25 Theilen Wasser, 36 Theilen Aether und $3^1/_2$ Theilen Alkohol. Für den äusserlichen Gebrauch wird nach Itallie eine Gelatine empfohlen, welche nach folgender Vorschrift bereitet werden soll: Gelatine albae 8, Aquae destillatae 30, Glycerini 25, solve leni calore et adde Zinci salicylici 5, post solutionem evapora ad 50. (**88a**, 1889. p. 40; **134**, 1889. p. 131; **36**, 1889. p. 325; **19**, 1889. p. 369 u. 608.)

Dithiosalicylsäure, welche an Stelle der Salicylsäure Verwendung finden soll, wird in der Weise hergestellt, dass gleiche Moleküle Salicylsäure und Chlor-, Brom- oder Jodschwefel auf 120° bis 150° erhitzt werden; es entweicht Salzsäure und nach beendeter Entwickelung löst sich die Schmelze in Sodalösung, ohne einen erheblichen Rückstand von Schwefel zu hinterlassen. Durch

Digitized by Google

Salzsäure wird aus der Lösung die Dithiosalicylsäure als harzige, strohgelbe Masse ausgefällt. —

Dithiosalicylsaures Natrium ist in zwei isomeren Verbindungen von Baum dargestellt worden, die durch den Zusatz I und II unterschieden werden. Das dithiosalicylsaure Natrium II scheint nach H. Lindenborn berufen zu sein, bei der Behandlung des acuten Gelenkrheumatismus als erfolgreicher Nebenbuhler des salicylsauren Natriums aufzutreten. Es stellt ein grauweisses Pulver dar, ist sehr hygroskopisch und leicht in Wasser löslich. Aus einer angesäuerten Lösung des Salzes setzt sich die freie Säure, die in Wasser fast unlöslich ist, in gelben, harzigen Tropfen ab. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid schwache Violettfärbung; im Harn ist das Salz weder als solches, noch als Salicylsäure nachweisbar. — Als Desinficiens und Antisepticum ist nach den Versuchen von Hueppe das dithiosalicylsaure Natrium II in seiner Wirkung auf Milzbrandsporen, Cholera- und Typhusbacillen und Staphylococcus aureus dem salicylsauren Natrium überlegen. (**117**, 1889. p. 568; **38**, 1889. p. 434; **134**, 1889. p. 315 u. 396; **91**, 1889. April. p. 861; **36**, 1889. p. 331 u. 472; **19**, 1889. p. 799.)

O. Liebreich bemerkt, dass bezüglich der chemischen Constitution des von Baum als dithiosalicylsaures Natrium II bezeichneten Präparates etwas Sicheres noch nicht bekannt sei; aus der angegebenen ist auch nicht recht ersichtlich, um welchen der vielen isomeren Körper es sich handelt. Diese Frage wird entschieden werden müssen, um zu sicheren therapeutischen Resultaten zu gelangen. Vor der Hand wird man freilich, da die Beantwortung dieser Frage eine sehr schwierige chemische Untersuchung voraussetzt, nur ein Präparat benutzen dürfen, das nach einer ganz bestimmten Methode gleichmässig dargestellt wird. — Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen scheint das dithiosalicylsaure Natron II ein wirksames und vielleicht sehr brauchbares Präparat zu sein. (**85**, 1889. Juli; **19**, 1889. p. 857.)

Kresotinsäure. Neben den reinen, isomeren Kresotinsäuren (o-, m-, p-) für medicinische Zwecke bringt F. v. Heyden-Nachfolger diesen antiseptisch wirkenden Körper auch im rohen Zustande in den Handel. Die rohe Kresotinsäure ist ein fast geruchloses, schwach röthlich gefärbtes, in Wasser sehr schwer (1 : 1200 bis 1 : 3000) lösliches Pulver, dessen Staub Niesen erregt. Als Desinfectionsflüssigkeit wird eine Lösung von 20,0 g in 100 Liter Wasser als Waschmittel für Thiere empfohlen. (**36**, 1889. p. 341; **19**, 1889. p. 709.)

o-, m- und p-Salicylsäurekresyläther hat Hedwig Zimmerli auf ihre antiseptische Wirkung und ihr Verhalten im Organismus geprüft. Die drei isomeren salicylsauren Kresole sind weisse krystallinische Körper von salolähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in dieser Lösung mit Eisenchlorid sich intensiv violett färbend. Aus den ausgedehnten Versuchen

Digitized by Google

über die fäulnisswidrigen Eigenschaften kommt die Verfasserin zu folgenden Schlüssen: Die isomeren salicylsauren Kresole haben gewisse antifermentative Eigenschaften und zwar in dem Sinne, dass sie zunächst desodorirend wirken und die Fähigkeit der Bakterien vernichten, sich auf gewöhnliche Weise durch Theilung zu vermehren; dagegen werden die Mikroben nicht getödtet, sondern wie durch Salol nur in der Entwicklung gehemmt. Sie sind mit Salol verglichen schwächer als letzteres. Das salicylsaure m-Kresol würde sich als feines leichtes Pulver als Arzneimittel zu Streupulver eignen. (**116**, 1889. No. 43; **134**, 1889. p. 675.)

Saures salicylsulfosaures Natrium ist eine weisse, krystallinische, im Wasser leicht lösliche, in Alkohol wenig und in Aether unlösliche, geruchlose Substanz mit saurem Geschmacke. Wässerige Lösungen geben mit Fe_2Cl_6 intensive Salicylsäurereactionen. Die von Hedwig Zimmerli angestellte Prüfung auf die antiseptische Wirkung ergab, dass es unter der Salicylsäure, dagegen über dem Natronsalicylat steht. (**116**, 1889. No. 43; **134**, 1889. p. 675.)

Nach Roch ist die *Salicylsulfosäure* ein gutes Eiweissreagens. Mit derselben vermag man noch 0,0005 g Eiweiss in 10 cc nachzuweisen. (**36**, 1889. 549.)

Zur *Unterscheidung von Alkohol- und Wasser-Tannin* giebt Adrian Anweisung. Es zeigte sich, dass wenn ein mit Wasser bereitetes Tannin mit Aether erschöpft wird, die ätherische Lösung beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt, dessen alkoholische Lösung mit Wasser gemischt keinen Niederschlag giebt. Alkohol-Tannine dagegen, selbst wenn sie mit schwachem Spiritus bereitet wurden, enthalten stets fettige und harzige Bestandtheile, welche unter den angegebenen Bedingungen in Wasser einen deutlichen Niederschlag geben. (**42**, 1889. p. 818; **134**, 1889. p. 392.)

Ueber die *Löslichkeit des Tannins* berichtet Procter. Die englische Pharmakopöe giebt von Tannin an, dass es nur mässig in Aether löslich ist, während Procter die Thatsache bestätigt, dass Tannin in ganz beträchtlichen Mengen in Aether löslich ist; er fand, dass Tannin schon in der doppelten Menge Aether verschwindet. Beim allmäligen Zufügen von Tannin zu Aether bilden sich zwei Schichten, eine dicke trübe und eine helle leichte. Bei weiterem Zugeben von Tannin verschwindet die dünne Schicht immer mehr und verschwand z. B. ganz, wenn 180 grain Tannin in 125 grain Aether gelöst waren, beim Filtriren blieb dann nur ein unbedeutender Rückstand. Die Bildung bei den Schichten blieb eine offene Frage, ob Aether in Tannin, Tannin in Aether gelöst ist, oder eine Verbindung vorgeht. — Die Arbeit enthält eine Menge genauer Experimente, die auch die Löslichkeit von Acid. tannic. in Wasser, Alkohol u. s. w. berücksichtigen. (durch **134**, 1889. p. 575.)

Neue Reactionen von Tannin und Gallussäure giebt S. G. Rawson an. Die Reaction dieser beiden Säuren mit Kalium-

Digitized by Google

ferricyanid und Ammoniak (dunkelroth gefärbte Lösung) ist bei grösserer Flüssigkeitsschicht noch in einer Verdünnung von 1 : 30 000 sichtbar. — Tanninlösung giebt mit Ammoniumchlorid und Ammoniak einen schön weissen, sich bald röthlichbraun färbenden Niederschlag; die bei grosser Verdünnung (1 : 50 000) noch sichtbare Reaction wird dann am besten als Zonenreaction ausgeführt und gegen ein dahinter befindliches Stück schwarzes Papier betrachtet. Gallussäure giebt mit diesem Reagens keinen Niederschlag, aber an der Berührungsfläche entsteht ein gewöhnlich grüner Ring, der noch in Lösungen von 1 : 100 000 erkennbar ist. (**37**, 1889. p. 52; **19**, 1889. p. 570; **134**, 1889. p. 310; **36**, 1889. p. 257.)

Gerbstoff. Die jetzt gebräuchlichste Bestimmung des Gerbstoffs mit Chamäleon nach Löwenthal-Schröder giebt nach F. Gantter wohl untereinander gleiche Werthe, zeigt aber nicht den wahren Gehalt von Gerbstoff an. Nach den Versuchen des Verfassers können nur vollgültige Resultate erzielt werden, wenn man die Oxydation des Gerbstoffs durch Kaliumpermanganat in der Siedehitze vornimmt. Es wurde in 6 Versuchsreihen gearbeitet, von denen 3 Reihen mit einer Lösung von 3,068 und 3 weitere mit einer solchen von 6,077 g Permanganat im Liter enthielten; mit diesen Lösungen wurden Tanninlösungen titrirt, welche 0,430, 1,720 und 4,30 g reines Tannin im Liter enthielten. Der Verbrauch an Chamäleonlösung war stets vollständig proportional der Menge des oxydirten Tannins und zwar verbrauchte zur vollständigen Oxydation 1 mg Tannin im Mittel 3,988 $KMnO_4$ (Aequivalent 7,951 mg Oxalsäure). Ebenso gute Resultate wurden bei Bestimmung des Gerbsäuregehaltes in Eichenrindenauszügen erhalten. (**126**, 1889. No. 20.)

Ueber *Gerbsäure* berichtet C. Etti. Derselbe hat nachstehende Gerbsäuren neu dargestellt: 1) Aus einem Extracte des Holzes der slavonischen Stieleiche eine Gerbsäure der Formel $C_{16}H_{14}O_9$. 2) Aus einer Eichenrinde unbekannter Abstammung, die er von einer Pester Lederfabrik erhielt, wurde eine Gerbsäure $C_{18}H_{18}O_9$ gewonnen. 3) Die Rinde der Rothbuche, welche Verfasser in der Umgegend von Salzburg sammelte, lieferte eine Gerbsäure der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_9$. Aus Hopfenzapfen wurde eine Gerbsäure der Formel $C_{22}H_{26}O_9$ gewonnen. — Ferner hatte Etti bereits früher aus Quercus Robur L. eine Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$ dargestellt, so dass in der Reihe nur die Gerbsäuren mit 19 und 21 Atomen Kohlenstoff fehlen. Jede dieser Gerbsäuren besitzt eine andere Farbe, von braunroth bis hellroth. — Die Gerbsäure $C_{16}H_{14}O_9$ aus der slavonischen Stieleiche ist braunroth, amorph und zeigt unter dem Mikroskope ganz gleiche warzenförmige Kügelchen. Sie ist in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich. Wird sie mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, als ein rother Niederschlag entsteht, so zeigt dieser nach dem Auswaschen und Trocknen

Digitized by Google

die Zusammensetzung $C_{32}H_{24}O_{16}$. Erhitzt man dagegen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre, so erhält man zwei Anhydride, von denen das eine in 96%igem Weingeist leicht löslich, das andere in Weingeist unlöslich, wodurch sie leicht getrennt werden können. (**84**, 1889, p. 647; **19**, 1889. p. 1139.)

Herniarin, ein Bestandtheil von Herniaria glabra und hirsuta ist nach Barth und Herzig Methyl-Umbelliferon $C_{10}H_8O_3$. (**84**, 1889. p. 161.)

d. Verbindungen der Naphtalingruppe.

Naphtalinum. Bei der von der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins vorgeschlagenen Prüfung desselben ist eine solche auf Phenole (Kresole) nicht berücksichtigt, und doch dürfte das Vorhandensein derselben bei einem zu innerlichen Zwecken in Anwendung kommenden Präparat zu beanstanden sein. G. Schultz empfahl bereits früher zum Nachweis der Phenole die Bromwasser-Reaction und kocht zu dem Zwecke 10—20 g Naphtalin einige Zeit mit 50—100 cc sehr verdünnter Natronlauge, lässt erkalten und filtrirt von dem wieder erstarrten Naphtalin ab. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Entsteht eine Trübung oder bei grösseren Mengen ein Niederschlag, der in Alkalien wieder löslich ist, so sind Phenole vorhanden. (**36**, 1889. p. 120.)

Naphtalin fand G. Gaglio in Dosen von 1—3 g von vorzüglicher Wirkung als Anticholericum im ersten Stadium der Krankheit. Auf Veranlassung von Gaglio machte Pernice Versuche bezüglich der Wirkung des Naphtalins auf Bakterienculturen und fand, dass es zu 1 % dem Nährboden beigemischt, die Entwickelung der Bacillen verzögerte, zu 5—10 % die Entwickelung hemmte, während 15—30 % dieselbe für immer aufhoben. (Lo Sperimentale, durch Annali di Chim. e di Farmac., Gennaio 1889, No. 1.)

Um *grössere Mengen von Naphtol in wässerigen Flüssigkeiten feinst zu vertheilen,* empfiehlt Carles die Eigenschaft des Kamphers, sich mit Naphtol zu verflüssigen, zu benutzen. Das Naphtol wird gleichzeitig mit Kampher in Alkohol gelöst und diese Lösung in Wasser gegossen; in der so entstehenden milchigen Flüssigkeit bleibt das Naphtol länger in feiner Vertheilung, als wenn kein Kampher zugegen wäre. (Répert. de pharm. 1889. p. 242; **36**, 1889. p. 461.)

Ueber die *pupillenerweiternde Wirkung des Tetrahydro-β-Naphtylamins* (von E. Bamberger und Rud. Müller dargestellt), berichtete Filehne. (**24**, 1889. p. 1124; **104**, 1889. p. 178.)

Ueber die *Oxynaphtoësäure und ihre physiologischen Wirkungen* von Ellenberger und Hofmeister. Die α-Oxynaphtoë-

Digitized by Google

säure, welche zuerst von Rud. Schmidt dargestellt wurde, ist fast unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether, Benzol, Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien ist sie leicht löslich. Sie sublimirt bei 90 bis 100° C. und schmilzt bei 186° C. unter Abspaltung von Kohlensäure. Das Natronsalz löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem. Bei 18° C. lösten 100 cc Wasser 6,37 g Salz, doch zersetzten sich diese Lösungen bei längerem Stehen. Die Säure und ihr Natronsalz färben sich mit Salpetersäure violett bis blau, welche Farbe allmälig in Roth übergeht, mit Eisenchlorid blau, welche Farbe bei stärkerer Verdünnung grünlich wird. Durch diese Reactionen sind die α-Oxynaphtoësäure und ihr Natronsalz im Harn leicht nachweisbar. Die Oxynaphtoësäure hat eine ähnliche aber kräftigere antiseptische und antizymotische Wirkung als Salicyl- und Carbolsäure; auch das Natriumsalz derselben wirkt antiseptisch. Die Oxynaphtoësäure durchläuft den Körper, ohne zersetzt zu werden. Weil das Mittel örtlich reizt, musste es in grosser Verdünnung oder mit viel Schleim oder irgend welcher Einhüllung gegeben werden. (d. **19**, 1889. p. 805.)

Auch Helbig berichtet über Oxynaphtoësäure und ihre Anwendung. (**85**, 1889. p. 75; **36**, 1889. p. 124.)

Oxynaphtoësäure gegen Scabies empfiehlt E. Schwimmer. Formel: Acid. naphtoëici, Cret. alb., Sap. virid. ana 10, Axung. Porci 80–100 g. (**134**, 1889. p. 692.)

e. Verbindungen der Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Ueber *Anthrarobin, ein therapeutisches Ersatzmittel des Chrysarobins und der Pyrogallussäure;* von G. Behrend. Die Heilwirkung des Chrysarobins gegen Psoriasis soll, nach C. Liebermann, in dessen reducirender Wirkung begründet sein, indem dasselbe durch Aufnahme von Sauerstoff in Chrysophansäure übergeht, und demnach sollen auch andere ähnlich chemisch constistituirte Körper bei ihrer Oxydation an der Luft die gleiche Heilwirkung äussern. So empfiehlt Behrend ein von Liebermann aus Alizarin durch Reduction mittelst Ammoniak und Zink dargestelltes Präparat, welches Letzterer Anthrarobin nannte. Dasselbe ist von gelblicher Farbe, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol; schon in der Kälte leicht löslich in verdünnten, wässerigen Alkalien und Ammoniak. Diese Lösungen sind, da sie begierig Sauerstoff aufnehmen, nicht beständig. Das Präparat wurde theils in 10- bis 20%igen Vermischungen mit Schweinefett oder Lanolin, theils in ebenso starken alkoholischen Lösungen bei Psoriasis, Herpes tonsurans, Erytrasma und Pityriasis versicolor von Behrend, bei den drei erstgenannten Krankheiten mit sehr gutem Erfolg, in Anwendung gebracht; wenn es auch langsamer wirkt als das Chrysarobin, so bringt es doch ohne jedwede Reizerscheinung die Krankheiten sehr schnell zur Rückbildung; nur bei Pityriasis ver-

Digitized by Google

sicolor giebt Behrend dem Chrysarobin den Vorzug. Das Anthrarobin wirkt intensiver als die Pyrogallussäure. (**98**, 1888. p. 12; **19**, 1889. p. 134.)

Anthrarobin hat sich nach E. Schwimmer nur bei Eczema marginatum als brauchbar erwiesen. Da es den parasitären Organismen den Sauerstoff entzieht, sterben diese bald ab. Ein bedeutender Nachtheil des Mittels besteht darin, dass es die Leib- und Bettwäsche vollständig ruinirt.

III. Aetherische Oele.

Wiederum kann über eine Fülle interessanter Mittheilungen über *ätherische Oele* in den im April und October 1889 ausgegebenen Berichten von Schimmel u. Co. berichtet werden. Der Inhalt dieser Berichte hat in dem Folgenden gebührende Berücksichtigung erfahren.

In einer 13. Abhandlung „zur *Kenntniss der Terpene*" berichtet O. Wallach im Verein mit A. Otto über einige sehr interessante Körper. Beim Behandeln eines Gemisches von Terpentinöl, Eisessig und Aethylnitrit (Amylnitrit) mit Salzsäure in der Kälte erhielten sie in grossen Krystallen Pinennitrosochlorid und ein Nebenproduct, welches zwischen 160° und 190° überdestillirte, in seinem Geruch stark an Cineol und Kampher erinnerte. Durch Darstellen der Bromsalze konnten aus dem Nebenproduct zwei Körper isolirt werden und zwar Cymol und ferner ein Körper, welcher der Formel $C_{10}H_{16}O$ entspricht. Dieser zweite Körper ist mithin mit Kampher isomer und wird von den Verfassern als *Pinol* bezeichnet. Pinol hat ein spec. Gew. von 0,953 bei 20°, gleicht in seinem Geruch ganz dem Cineol, ist indifferent gegen Säurechloride, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Schwefelwasserstoff, vereinigt sich leicht mit 1 Mol. Brom, mit Halogenwasserstoffsäuren und mit Nitrosylchlorid; daher schlossen Verf., dass Pinol eine Aethylenbindung und ein mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbundenes Sauerstoffatom besitzt und dass es vielleicht als ein ungesättigtes Cineol anzusprechen sei. Diese Meinung hat sich aber nicht bestätigt, da durch Oxydation des Pineols nicht Cineolsäure, sondern Terebinsäure gebildet wurde. Aus diesem Verhalten schliessen Verf. wieder rückwärts auf die Oxydation des Terpentinöls. Wahrscheinlich wird bei der Oxydation des Terpentinöls Pineol als Zwischenproduct gebildet und dieses in Terebinsäure übergeführt. Aus Pinol wurden verschiedene Körper dargestellt, so das Pinol-Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}ONOCl$; das Pinol-Nitrol-Piperidin $C_{10}H_{16}ONO.NC_5H_{10}$ Pinol-Nitrol-Anilin $C_{10}H_{16}O.NONHC_6H_5$, aber das interessanteste ist jedenfalls das Pinol-Nitrol-βNaphtylamin $C_{10}H_{16}NONHC_{10}H_7$, welches erhalten wird durch die Wechselwirkung zwischen Pinol-Nitrosochlorid und β-Naphtylamin und eine in Wasser fast unlösliche, bei 194—195° schmelzende Base ist. Die Auflösung der Base und ihrer Salze

Digitized by Google

zeigen eine auffallende Fluorescenz-Erscheinung. Da die empirische Zusammensetzung des Körpers $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ist, so ist es die erste mit dem Chinin isomere Base, welche auf synthetischem Wege hergestellt worden ist. (7, Bd. 253. p. 249; **134**, 1889. p. 788; **19**, 1889. p. 1139.)

Eine *Reihe der wichtigsten ätherischen Oele* hat A. Kremel denjenigen *quantitativen Prüfungsmethoden* unterzogen, die neuerer Zeit mit so gutem Erfolge bei der Untersuchung der Fette Anwendung finden und welche sich auch nachträglich bei der Untersuchung der Harze bewährt haben: nämlich die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nach Köttstorfer und die Jodirung nach Hübl. Ferner wurde noch die Bestimmung des Brechungsindex der einzelnen Oele mittelst des Abbé'schen Refractometers vorgenommen. Was die Verseifung der ätherischen Oele betrifft, so waren dabei folgende Gesichtspunkte leitend. Eine Reihe von ätherischen Oelen enthält theils freie organische Säuren, theils Aldehyde oder Esterverbindungen. Es scheint nun nicht unmöglich, dass die Mengen dieser Verbindungen in den einzelnen Oelen bis zu einer gewissen Grenze constant sind, wodurch die Möglichkeit geboten ist, durch die Verseifung die betreffenden Oele auf ihre Güte und Reinheit zu prüfen, zumal in einzelnen Fällen gerade diese Verbindungen die Hauptträger des specifischen Geruches sind. Dass man nicht jedes ätherische Oel verseifen kann, ist selbstverständlich, und dass man auch nicht in jedem Falle, wo eine Verseifung vor sich geht, dadurch gleich ein sicheres Prüfungsmittel in der Hand hat, giebt Kremel selbst zu. Den nicht geringsten Werth dieser Untersuchungsmethode erblickt derselbe darin, dass durch diese auf alle jene Oele aufmerksam gemacht wird, von denen es bisher nicht bekannt war, dass sie verseifbare Verbindungen enthalten. Kremel glaubt aus diesen Gründen den ihm von Wallach (s. Jahresber. 1888. p. 314) gemachten Vorwurf, dass der versuchte Prüfungsmodus „der Wissenschaftlichkeit entbehrt", zurückweisen zu müssen. Was die Ausführung der Titrirung und Verseifung betrifft, so geschieht dieselbe in folgender Weise: 1 g des zu untersuchenden Oeles wird in 2—3 cc säurefreien 90%igen Alkohols gelöst, mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt und die freie Säure mit ca. $^1/_2$ g alkoholischer Kalilauge titrirt. Nach Feststellung des Säuregehaltes werden zu derselben Lösung 10 cc derselben Kalilauge zugefügt, $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und mit Salzsäure die überschüssige Kalilauge zurücktitrirt. In einzelnen Fällen, wo die Endreaction nicht deutlich ersichtlich ist, ist es angezeigt, nach dem Erhitzen die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser entsprechend zu verdünnen. — Die Hübl'sche Jodadditionsmethode darf als bekannt allseitig vorausgesetzt werden. — Bezüglich der Ergebnisse der Kremel'schen Untersuchungen s. die einzelnen ätherischen Oele. (92, 1888. p. 789 u. f.; **36**, 1889. p. 133.)

Ueber die *Anwendung der Hübl'schen Jodadditionsmethode zur*

Digitized by Google

Bestimmung der ätherischen Oele. Barenthin (s. Jahresber. 1886. p. 231) wandte zuerst die genannte Methode an und fand, indem er ziemlich genau nach Hübl arbeitete, für die verschiedenen ätherischen Oele verschiedene, zum Theil sehr hohe Jodzahlen und glaubte dieselben immerhin als ein für manche Oele geeignetes Unterscheidungsmerkmal ansprechen zu dürfen. In ähnlicher Weise wie Barenthin verfuhr Kremel (Pharm. Post 1888. No. 50), nur wurde von demselben der Chloroformzusatz fortgelassen. Die Zahlen Kremel's weichen von denen Barenthin's schon um ein Bedeutendes ab, während sie in anderen Fällen wieder ziemlich übereinstimmen. Jetzt liegt eine Arbeit von R. H. Davies vor, welche denselben Gegenstand behandelt, jedoch leider bedeutend abweichende Jodzahlen aufweist. Beispielsweise fanden:

	Barenthin:	Kremel:	Davies:
bei Oleum Rorismarini	185	98—155	325
bei Oleum Terebinthinae	300	214—230	377

Davies liess die Jodlösung mit den Oelen eine Nacht hindurch stehen. Während dies Verfahren bei fetten Oelen keine besonderen Fehler (? B.) hervorbringt, scheint bei den ätherischen ein abweichendes Verhalten stattzufinden. (Auch E. Dieterich spricht sich sehr zurückhaltend nach dieser Richtung aus. Helfenb. Annal. 1888. p. 56.) Die von Davies erhaltenen Ergebnisse zeigen auf's deutlichste den Einfluss, welchen die Wahl der Methode, besonders aber die Dauer der Einwirkung der Jodlösung auf die Resultate ausübt. Will man also die Jodabsorption zur Prüfung der ätherischen Oele verwenden, so ist es nöthig, sich über die einzuhaltenden Bedingungen bis in's Kleinste zu einigen. — Davies theilt übrigens die ätherischen Oele nach ihrem Verhalten zum Jod in vier Klassen: 1. Oele, die wenig oder kein Jod absorbirten, bei denen weniger wie 1 cc Lösung verbraucht wurde. Hierher gehören: Ol. Amygdal. aether., Cinnam. cass., Cinnam. Ceyl., Chamomill., Cumini, Caryophyllor., Piment, Sinapis, Menth. pip. americ., Menth. japanic., Gaultheria. 2. Oele, die im Anfang wenig reagirten, aber mit der Zeit beträchtlich aufnahmen, hierher gehören: Ol. Anethi und Ol. Carvi. 3. Oele, die nur bis 2 cc Lösung verbrauchten, bei denen aber die Reaction sofort eintrat. Hierher gehören: Ol. Calami, Eucalypt., Erechthites hierac., Pulegii, Sassafras, Ligni santali, Menth. crisp. 4. Oele, die von 3 bis 6 cc Jodlösung verbrauchten, die sehr rasch absorbirt wurde. Hierher gehören: Ol. Anis. vulg. angl., Anis. stellat., Bergamott., Copaivae, Cubebae, Foeniculi, Juniperi, Lavendulae (englisches, ausländisches und Spiköl), Citri, Origani, Rosmarini, Rutae graveolent., Myristic., Terpentin und Tereben. (**91**, 1889. p. 822; **134**, 1889. p. 256 u. 369; **36**, 1889. p. 507.)

Nach R. Benedict und A. Grüssner kann man weitere werthvolle Anhaltspunkte zur *Identificirung, Werthbestimmung, Beurtheilung der Reinheit der ätherischen Oele und Erkennung von Verfälschungen* gewinnen, wenn man die Oele nach der Methode untersucht, welche von Zeisel zur Bestimmung von Methoxyl

Digitized by Google

in organischen Verbindungen erdacht worden ist, indem eine ganze Reihe von Oelen Körper enthalten, welche die Constitution von Methyl- und Aethyläthern von Phenolen oder Säuren besitzen und daher beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Alkyljodide liefern. Verfasser drücken den Gehalt einer Substanz an solchen durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren Alkylen durch die „Methylzahl" aus, welche angiebt, wie viel mg Methyl 1 g der Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspalte. Dabei wird Aethyl, event. auch noch Propyl und Isopropyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht, was daraus hervorgeht, dass Verfasser die nach dem Zeisel'schen Verfahren gewonnene und gewogene Jodsilbermenge in allen Fällen auf Methyl umrechnen. 0,2963 g Nelkenöl lieferten z. B. 0,3737 g Jodsilber. Multiplicirt man mit dem Gewicht des Radikals Methyl (15) und dividirt durch das Molekulargewicht des Jodsilbers (235), so erhält man die dem Silberniederschlage äquivalente Methylmenge mit 0,02385 g oder auf 1 g Nelkenöl umgerechnet 0,0805 g. Somit hat dieses Nelkenöl die Methylzahl 80,5. Einer grossen Zahl von Oelen kommt keine Methylzahl zu, bei anderen wurden nur Spuren einer Silberjodid-Ausscheidung wahrgenommen. Durch hohe Methylzahlen zeichnen sich z. B. aus: Ol. Anisi (82,8), Ol. Caryophyllor. (86,9 – 88,8), Ol. Foeniculi (65,7), Ol. Gaultheriae artef. (89,4), Ol. Petroselini (92,2). Niedrige Methylzahlen besitzen z. B.: Ol. Aurant. cort. (6,9), Ol. Bergamottae (6,6), Ol. Carvi (6,6), Ol. Lavandulae (2,4) u. s. w. Es ist klar, dass nur alkoholfreie Oele zur Untersuchung kommen dürfen. Doch wird man mit Hülfe der Methoxylbestimmungsmethode den Alkoholgehalt solcher ätherischen Oele quantitativ bestimmen können, deren Methylzahl man kennt. Die Gegenwart schwefelhaltiger Oele giebt sich durch einen reichlichen schwarzen Niederschlag in der Silberlösung zu erkennen. In solchen Fällen liefert die blosse Wägung des gewaschenen Silberniederschlags keine direct verwendbaren Resultate. Oele, welche Aether höher zusammengesetzter Alkohole, wie des Butyl-, Amyl-, Hexylalkohols enthalten, sind daran kenntlich, dass sich die Flüssigkeit über dem Silberniederschlage auch nach mehrstündigem Erhitzen des Oeles mit Jodwasserstoffsäure nicht klärt, indem immer noch geringe Mengen Alkyljodide abdestilliren. — Die Methylzahl giebt bei einigen Oelen directe Anhaltspunkte über ihren Werth. Es lässt sich aus der Methylzahl berechnen: 1. Der Gehalt an Eugenol im Nelkenöl, Zimmtblätteröl und im Ceylon-Zimmtöl. Die Methylzahl 88,8 des Ol. Caryophyllor. entspricht 97 % Eugenolgehalt desselben. 2. Der Gehalt an Anethol im Anisöl, Sternanisöl und Fenchelöl. So berechnet man aus der Methylzahl 82,8 des Ol. Anisi den Anetholgehalt auf 81,7 %. (**38**, 1889. p. 1078; **36**, 1889. p. 687; **92**, 1889. p. 701.)

Empfindliche Farbenreactionen einiger ätherischer Oele giebt A. Ihl an. Pfefferminzöl, versetzt mit Alkohol und etwas feingepulvertem Rübenzucker, giebt beim Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure eine ziemlich intensive blaugrüne Färbung.

Digitized by Google

Krauseminzöl reagirt unter diesen Bedingungen nicht. Conc. Schwefelsäure kann nicht benutzt werden, weil dieselbe bei den meisten ätherischen Oelen schon allein eine feurig violettrothe Färbung hervorruft. — Nelkenöl, versetzt mit alkoholischer Phloroglucinlösung und concentrirter Salzsäure, giebt eine hell feurigrothe Färbung. Wendet man verdünnte Schwefelsäure an, so tritt die intensive Färbung beim Erwärmen auf. Resorcin, in der Weise zugesetzt, giebt beim Kochen eine rothviolette, Pyrogallol beim Kochen eine violette Färbung. — Cassiaöl giebt mit alkoholischer Phloroglucinlösung und ziemlich viel Salzsäure eine stark dunkelrothe Färbung. — Mit alkoholischer Resorcinlösung und Salzsäure giebt Zimtöl schon bei gewöhnlicher Temperatur eine zinnoberrothe Färbung. — Pimentöl giebt mit alkoholischer Phloroglucinlösung und Salzsäure eine intensive rosenrothe Färbung, mit Resorcin gekocht eine schmutzig violette Färbung. — Nelkenöl, Cassiaöl wie Pimentöl geben mit alkoholischer Anilinsulfatlösung bei Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen stärker hervortritt. Mit α-Naphtylaminlösung ist die Färbung orangegelb. Die Reactionen des Nelkenöls, Cassiaöls und Pimentöls mit Phloroglucin und Anilinsulfat sind der Ligninreaction höchst ähnlich; man könnte deshalb auf einen Gehalt dieser Oele an Vanillin schliessen, da durch Oxydation des Eugenols, das jene Oele enthalten, Vanillin entsteht. Da aber nach Nickel Eugenol mit Anilinsulfat auch gelbe Färbung giebt, so kann auch das Eugenol Träger jener Reactionen sein. (**38**, 1889. p. 264; **134**, 1889. p. 166; **36**, 1889. p. 149; **99**, 1889. p. 262; **133**, 1889. p. 215.)

Nach A. Ihl zeigen die Eugenol und die Anethol enthaltenden ätherischen Oele mit aromatischen Aminen besondere Reactionen. Etwas Nelkenöl, Pimentöl oder Zimtöl wird von einer alkoholischen Anilinsulfatlösung sogleich intensiv gelb, von einer Auflösung von α- oder β-Naphtylamin in Eisessig rothgelb gefärbt, allmälig tritt aber eine intensive Rothfärbung auf. Esdragonöl färbt sich mit einer alkoholischen Anilinsulfatlösung sogleich hellgelb, mit essigsaurem α-Naphtylamin stark rothgelb. Die Farbe geht allmälig in Roth über. Anisöl, Sternanisöl, Fenchelöl werden von einer alkoholischen Anilinsulfatlösung erst nach einiger Zeit lichtgelb, von essigsaurem Naphtylamin aber sogleich rothgelb gefärbt. Zimtöl (Zimtaldehyd) mit alkoholischer Phloroglucinlösung wird intensiv dunkelroth, mit alkoholischer Orcinlösung und Salzsäure intensiv lichtroth gefärbt. Ihl glaubt daher, dass Zimmtaldehyd ein Bestandtheil der Holzsubstanz ist. (**38**, 1889. p. 465 u. 560; **36**, 1889. p 492.)

Wenn man nach Nickel ligninfreie Cellulose (Filtrirpapier) mit Nelkenöl imprägnirt und dann Anilinsulfat darauf einwirken lässt, so gelingt es, die sogenannte „Ligninreaction“ des Holzes bei der imprägnirten Cellulose bis zu einem gewissen Grade nachzuahmen. Nickel legt den Farbenreactionen der ätherischen Oele

Digitized by Google

für deren Untersuchung und Erkennung grossen Werth bei. (**38**, 1889. p. 592; **36**, 1889. p. 492.)

Glycerina alcoholisata. Identitäts-Reagens für mehrere ätherische Oele. Mit diesem Namen bezeichnet H. Hager ein Gemisch aus gleichen Theilen Glycerin von 1,259 bis 1,262 spec. Gewicht und absolutem Alkohol, welches als Identitätsreagens für mehrere ätherische Oele dienen, gleichzeitig auch Verfälschungen derselben mit Weingeist, Terpentinöl, Benzin, Benzol, Mineralölen, fetten Oelen u. s. w. erkennen lassen soll. Eine Reihe ätherischer Oele giebt nämlich zu 1 Volum mit 2 Volumen des Reagens gemischt und bei einer Wärme von 16—20° agitirt sofort oder nach einer Minute eine klare Flüssigkeit, nicht aber eine andere Reihe der ätherischen Oele; in letztere Reihe gehören Terpentinöl, Steinöl, auch Petrolbenzin. Verfasser bringt dementsprechend sämmtliche ätherischen Oele in zwei Reihen; beide Reihen aber sind, wie es bei dem Charakter der ätherischen Oele und der verschiedenen Art ihrer Verfälschung gar nicht anders zu erwarten ist, so sehr mit Ausnahmen durchsetzt, dass eine praktische Verwerthbarkeit des Reagens, vorläufig wenigstens, ganz ausgeschlossen erscheint. (**36**, 1889. p. 65; **19**, 1889. p. 231.)

Gewinnung von ätherischen Oelen als Nebenproduct. E. Dieterich weist darauf hin, dass das Ausziehen aromatischer Vegetabilien mit Wasser die ätherischen Oele vollständig unberührt lässt und dass verdünnter Weingeist dieselben nur zum Theil aufnimmt. Treibt man die extrahirten Vegetabilien mit dem directen Dampfstrahl ab, so gewinnt man neben den wässerigen Extracten volle und neben den spirituösen Extracten theilweise Ausbeuten an ätherischen Oelen. Dieterich hat auf diese Weise eine Reihe ätherischer Oele dargestellt und erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass die Annahme, der Succus Juniperi werde aus abdestillirten Beeren hergestellt, eine irrthümliche sei; grade umgekehrt werde es in Fabriken — die seinige nicht ausgenommen — gemacht; zuerst stelle man den Succus her und dann treibe man das Oel ab. Die im Handel vorkommende billige Waare, die man mit Recht beanstande, sei direct gefälscht. (**36**, 1889. p. 584; **133**, 1889. p. 654; **134**, 1889. p. 583.)

Versuche über die *antiseptische Wirkung der ätherischen Oele* von Cadéac und A. Meunier. (**51**, 1889. p. 378; **133**, 1889. p. 812; **92**, 1889. p. 761.)

Alpenbeifussöl. Aus 100 Kilo Kraut von Artemisia glacialis wurden 250 g ätherisches Oel von 0,964 spec. Gew. bei 20° erhalten. Dies erstarrt bei 0° in Folge seines Gehaltes einer bei 61° schmelzenden Fettsäure butterartig. Siedepunkt 195 bis 310° (Schimmel's Bericht 1889, April. 43.)

Das Oel von Artemisia Barellieri Boiss. besitzt ein spec. Gew. von 0,923 bei 15° und siedet zwischen 180 und 210°. (Schimmel's Bericht 1889, October. p. 53.)

Angelika-Oel enthält nach R. Müller Methyläthylessigsäure. Die in dem Haensel'schen Patentöle von A. Kremel (s. p. 348)

Digitized by Google

gefundene Esterzahl beträgt 80,6. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Angelikaöl aus Japan. Die von Schimmel & Co. aus Japan bezogenen Wurzeln von nahezu weisser Farbe (ohne Zweifel einer der beiden Gattungen: Angelica refracta Fr. Schmidt oder Angelica anomala Lall. angehörend) enthielten nur $^1/_{10}$ % Oel, welches von dem deutschen Destillat erheblich abweichende Eigenschaften besitzt. Das spec. Gew. war 0,910 bei 20°. Bei + 10 scheidet es Krystalle aus und erstarrt bei 0° breiartig. Die durch Absaugen erhaltenen Krystalle besassen die Eigenschaften einer Fettsäure und schmolzen bei 62—63°. Der Siedepunkt des Oels liegt zwischen 170—310°, im Rückstand bleibt die nicht überdestillirte Fettsäure. (Schimmel's Bericht 1889, April. 3.)

M. Murai erhielt aus der Wurzel von in Tokio cultivirter A. anomala Lall. 0,074 %, aus den Samen 0,67 % äth. Oel. (Schimmel's Bericht 1889, Octob. 4.)

Anisöl besteht bekanntlich der Hauptsache nach aus Anethol $C_{10}H_{12}O$. Nimmt man an, dass letzteres 2 Moleküle Jod addirt, so wäre die Jodzahl 172. Bei den von A. Kremel (s. p. 348) untersuchten beiden Anetholproben wurde die Jodzahl 168 und 169 gefunden, welche Zahlen mit der berechneten befriedigend übereinstimmen. Auch die gewöhnlichen Anisöle ergaben eine dem reinen Anethol sehr nahe Jodzahl. (**92**, 1888. durch **36**, 1889. p. 135.)

Ueber den *Erstarrungspunkt des Anisöls* berichtete C. Umny. Man findet in verschiedenen Pharmakopöen als Erstarrungspunkt des Oeles von Pimpinella Anisum 10—15° C. angegeben, während für Sternanisöl ungefähr 2° C. als Erstarrungspunkt sich vorfindet. Aus einer von Umny aufgestellten Tabelle über die Erstarrungspunkte von reinem Pimpinellaöl und reinem Sternanisöl geht hervor, dass der wahre Erstarrungspunkt beider Oele zwischen 10 und 15° C. liegt, dass also durch den Erstarrungspunkt die Oele nicht von einander unterschieden werden können. — Heutzutage ist der grössere Theil aller Anisöle des Handels aus dem Sternanis destillirt, es sollen auf je ein Pfund Anisöl aus Pimpinella Anisum tausend oder mehr Pfund Anisöl aus Illicium anisatum verbraucht werden. Sicherlich wurde Sternanisöl schon 1838 nach London importirt, und es war lange Zeit Gebrauch, dem Pimpinellaöl viel Illiciumöl zu untermischen, was im Hafen von London geschah und als „working" bezeichnet war. Man unterschied dabei zwischen „worked" und „unworked" Oel. Diese Angaben können auf deutsche Verhältnisse um so weniger bezogen werden, als augenblicklich besonders in Russland, welches an Deutschland grosse Quantitäten Anis abgiebt, eine Ueberproduction daran stattgefunden hat, so dass sich Anissamen zu Destillationszwecken sehr billig einstellt. In dem Bericht vom April 1889 p. 5 des Hauses Schimmel & Co. in Leipzig wird denn auch sehr energisch Front gegen diese Unterstellungen gemacht. (**91**, 1889. p. 647; **134**, 1889. p. 127; **36**, 1889. p. 291; **99**, 1889. p. 309.)

Digitized by Google

Arnicablumen-Oel. Ein aus Blüthen von Schimmel & Co. selbst destillirtes Oel war bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, hatte ein spec. Gewicht von 0,906 bei 15° C. und erstarrte erst bei entsprechend erniedrigter Temperatur zu einer butterartigen Consistenz. (Ber. v. Schimmel & Co. October 1889, 5.)

Bay-Oel. Das von G. A. Barbaglia untersuchte Oel stammte von Laurus nobilis (als Quelle für Bayöl werden sonst die Blätter von Pimenta acris aufgeführt) und siedete der Hauptsache nach zwischen 170 und 175° C. Es ist farblos, sehr beweglich, von angenehmem an Pfefferminze erinnernden Geruche, unlöslich in Wasser, der Luft ausgesetzt schwach gelblich werdend. Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_{24}O$. Bei 18° wird das Oel fest. Die Dampfdichte wurde nach der Methode von Hofmann zu 4,498 und 5,377 gefunden. Wahrscheinlich ist das Oel ein Gemisch aus zwei Substanzen, denn die theoretische Dampfdichte müsste, wenn obige Formel der Ausdruck für eine einzige Substanz wäre, 7,204 betragen. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass während der Destillation eine theilweise Zersetzung des Oeles eintritt in einen Kohlenwasserstoff und Wasser, $C_{14}H_{24}O = C_{14}H_{22} + H_2O$. (**91**, 1889. p. 824; **19**, 1889. p. 572; **134**, 1889. p. 300.)

Ueber die *Zusammensetzung des Bayöles (Ol. Myrciae acris)* hat O. Mittmann eine sehr sorgfältige Arbeit geliefert, welche die obigen Angaben richtigzustellen geeignet ist. Das untersuchte Oel stammte von Schimmel & Co. und besass bei 15° C. ein spec. Gewicht von 0,970. Mit nicht zu sehr verdünnter alkoholischer Kalilauge versetzt erstarrte es zu einem Krystallbrei. Bei der fractionirten Destillation ging zunächst gegen 90—110° eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser über; von 160—200° destillirte eine Fraction, welche Pinen und Dipenten enthielt, welche durch Darstellung ihrer charakteristischen Derivate erkannt wurden. Die über 200° siedende Fraction stellte sich nach mehrfacher Rectification schliesslich bei 240—250° C. ein. Sie erstarrte mit alkoholischem Kali zu einem Krystallbrei und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf das schon von Flückiger im Bayöl aufgefundene Eugenol hinwiesen. Die von der Eugenolkaliumverbindung abgepresste Flüssigkeit besass angenehm anisartigen Geruch und enthielt, wie sich durch die Analyse und durch Vergleich mit einem ad hoc synthetisch dargestellten Präparate herausstellte, den Methyläther des Eugenols. Die höchst siedenden Antheile des Oeles bestanden aus Polyterpenen, wahrscheinlich Diterpenen, die zum Theil schon im Pflanzenorganismus selbst, zum Theil wohl erst bei der Destillation aus dem Pinen entstanden waren. Im Bayöl sind also enthalten: von Terpenen Pinen $C_{10}H_{16}$, Dipenten $C_{10}H_{16}$, Polyterpene wahrscheinlich Diterpen $C_{20}H_{32}$; ferner der Hauptmenge nach Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ und in geringerer Menge der Methyläther des Eugenols $C_{11}H_{14}O_2$. (**19**, 1889. p. 529; Bericht von Schimmel & Co. 1889. October; **134**, 1889.

Digitized by Google

p. 460 u. 611; **133**, 1889. p. 454; **36**, 1889. p. 390; **51**, 1889. p. 363; **106**, 1889. p. 196.)

Schimmel & Co. geben aus „Hamlin's formulae" folgende Vorschriften zur Bereitung von Bay-Rum: I. Bay-Oel 10,0, Pimentöl 5 g, Nelkenöl 10 Tropfen, Spiritus (95 %) 2000,0, Wasser 2000,0. Mischen, mehrere Tage stehen lassen und dann filtriren. II. Bay-Oel 28,0, Spiritus (95 %) 2000,0. Mischen und zwei Wochen stehen lassen, dann 4000,0 Jamaica-Rum hinzufügen. (Schimmel's Bericht 1889, April. 6.)

Baerwurzel-Oel. Aus 100 Kilo trockner Wurzeln von Meum athamanticum Jaqu. wurden 670 g eines dunkelgelben ätherischen Oeles erhalten. Dies erinnerte im Geruch an Liebstöckel, hat ein spec. Gew. 0,990 bei 21° und begann bei 170° zu sieden. (Schimmel's Bericht 1889, April. p. 44.)

Bergamott-Oel. Man nahm bisher allgemein an, dass die mehr oder minder smaragdgrüne Farbe des Bergamott-Oeles diesem eigenthümlich sei; dem ist jedoch nach Mittheilung von Schimmel & Co. nicht so. Das Oel ist ursprünglich honigfarben- oder bräunlich-gelb und nimmt die grüne Farbe erst durch die Aufbewahrung in kupfernen nicht sorgfältig verzinnten Estagnons an. (Ber. von Schimmel & Co. 1889, April. p. 15.)

Bei Bergamottöl sind die hohen Esterzahlen besonders bemerkenswerth, da nach den chemischen Handbüchern dieses Oel nur aus Terpenen besteht. A. Kremel (s. p. 348) fand Esterzahlen zwischen 77 und 100. Wird das Bergamottöl durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge von den Estern befreit, so zeigt das zurückbleibende Terpen einen bedeutend schwächeren und mehr an Orangenschalen erinnernden Geruch. Es scheinen daher diese Esterverbindungen den dem Oele eigenthümlichen Geruch zu erhöhen, mithin auch die Feststellung der Esterzahl für die Güte des Bergamottöles von Wichtigkeit zu sein. (92, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Betelöl. Wie im Jahresber. 1888. p. 328 mitgetheilt wurde, hatte Eykman in dem aus frischen Blättern destillirten Oele ein Chavicol benanntes Phenol aufgefunden. Neuerdings haben J. Bertram und E. Gildemeister im Schimmel'schen Laboratorium das Oel nochmals untersucht und sind nun zu wesentlich anderen Resultaten gelangt als Eykman; für den Augenblick muss es unentschieden bleiben, ob die Differenzen etwa auf Veränderungen beruhen, welche das Oel vielleicht beim Trocknen der Blätter erleidet, denn die Genannten hatten aus trocknen Blättern gewonnenes Oel unter den Händen. Das Betelöl stellte eine bräunliche Flüssigkeit von würzigem Geruch dar, spec. Gew. 1,024 bei 15°. Durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge können demselben 70—75 % eines Phenols entzogen werden, welches die Verfasser Betelphenol nennen. Dasselbe siedet bei 12—13 mm Druck bei 131 und 132° und in reinem Zustande bei gewöhnlichem Luftdruck ohne merkliche Zersetzung. Spec. Gew. 1,067 bei 15°. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid intensiv

Digitized by Google

blaugrüne Färbung. Das Betelphenol hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_2$ und erweist sich als ein Iso-Eugenol und zwar als ein Metahydroxyparamethoxyphenylallylen. Der zweite Bestandtheil des Betelöles scheint der Hauptmenge nach aus einem Sesquiterpen zu bestehen, und zwar demselben, welches auch im Cubebenöl, Sadebaumöl, Patchoulyöl u. a. enthalten ist. (**79**, 1889. p. 349; Ber. von Schimmel & Co. 1889, April. p. 9; **134**, 1889. p. 214, 340 u. 611; **19**, 1889. p. 652; **36**, 1889. p. 473.)

Zur *Prüfung des Bittermandelöls* nach A. Kremel (s. p. 348). Wird echtes blausäurehaltiges Bittermandelöl mit überschüssiger Kalilauge erhitzt und dann der Ueberschuss der letzteren mit Salzsäure zurücktitrirt, so scheidet sich bei der Neutralisation ein gelber, krystallinischer Körper ab, der gesammelt, getrocknet und gewogen 40—50 % der in Arbeit genommenen Oelmenge beträgt. Dieser in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche Körper schmilzt bei 133° C. und ist Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$. Dasselbe entsteht bekanntlich durch Einwirkung von alkoholischer Cyankaliumlösung auf Benzaldehyd, oder wie in vorliegendem Falle durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Cyanbenzaldehyd. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf künstliches Bittermandelöl entsteht kein Benzoïn. Durch diese Reaction lässt sich daher nach A. Kremel echtes blausäurehaltiges Bittermandelöl von künstlichem Bittermandelöl auf das bestimmteste unterscheiden. Auffallend ist, dass Bittermandelöl, welches aus Aprikosenkernen dargestellt war, bei gleicher Behandlung bedeutend geringere Mengen Benzoïn ergab und dass das in gleicher Weise untersuchte blausäurehaltige Kirschlorbeeröl, welches hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit dem Bittermandelöl doch für identisch angesehen wird, kein Benzoïn abschied. Man könnte hiernach voraussichtlich auf diesem Wege alle die genannten Oele von einander unterscheiden, sobald sich durch weitere Untersuchungen die Constanz dieser Verhältnisse feststellen sollte. Hat man echtes Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilauge verseift, dann mit Salzsäure neutralisirt und vom abgeschiedenen Benzoïn abfiltrirt, so scheidet sich im Filtrat durch weiteren Salzsäurezusatz Benzoësäure aus. Man kann die Menge der letzteren durch Ausschütteln mit Aether leicht quantitativ bestimmen. Die verschiedenen Oele geben gleichfalls verschiedene Mengen Benzoësäure:

		Benzoïn %	Benzoësäure %
Bittermandelöl,	blausäurehaltig . . .	54,36	12,29
do.	blausäurehaltig II. .	42,12	10,57
do.	aus Aprikosenkernen .	13,39	24,01
do.	blausäurefrei . . .	—	19,97
do.	künstlich	—	24,50
Kirschlorbeeröl,	blausäurehaltig . . .	—	32,93
do.	blausäurefrei	—	13,40

(**92**, 1888. p. 825; durch **36**, 1889. p. 134.)

Ueber Calmusöl aus japanischer Calmuswurzel berichten

Digitized by Google

Schimmel & Co. Die Wurzel liefert 5 % eines sehr aromatischen ätherischen Oels von dem spec. Gew. 0,991 bei 16° und 210—290° Siedepunkt. Es löst sich schon in 500 Th. 50%igem Spiritus, während deutsches Oel 1000 Th. desselben zur Lösung bedarf. (Schimmel's Bericht 1889, April. 7.)

Citronell-Oel findet sich nach Schimmel & Co. häufig mit Petroleum verfälscht. Reines Oel hat ein specifisches Gewicht von nicht unter 0,895 bei 15° und giebt mit 10 Theilen Spiritus von 80 Volumprocenten nach kräftigem Umschütteln eine klare Lösung (Bericht v. Schimmel & Co. October 1889. p. 20; **134**, 1889. p. 355 u. 612; **36**, 1889. p. 651.)

Citronenöl. Zu dem Artikel der Ph. Germ. II. schlug die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins folgende Aenderung vor: . . . „mit Weingeist nicht in jedem Verhältnisse klar mischbar“ wurde ersetzt durch „mit Weingeist nicht immer klar mischbar“, weil frisches Oel, welches öfters Schleim enthält, sich mit Weingeist, auch mit absolutem, nicht klar mischt. (**19**, 1889. p. 358.)

Terpenfreies Citronenöl. Das Citronenöl ist, wie auch das süsse Pomeranzenöl, eines derjenigen ätherischen Oele, welche die sogenannte Concentration — durch Entziehung des Terpens — nicht vertragen. Terpenfreies Citronenöl ist fade im Geruch und Geschmack, es fehlt ihm das frische charakteristische Citronen-Aroma vollständig. (Bericht von Schimmel & Co. April 1889. p. 17.)

Corianderöl. Nach Schimmel & Co. ist die von R. Eck (**134**, 32, 423) erhaltene Ausbeute von 1,1 % bislang noch aus keiner der existirenden Samensorten erzielt worden. (Schimmel's Bericht 1889, April. 13.)

Daucusöl. Ueber das *ätherische Oel von Daucus Carota* siehe die Mittheilungen von M. Landsberg im Jahresber. 1888. p. 322; auch **36**, 1889. p. 137.

Eberwurzelöl. Aus 100 Kilo trockner Wurzel von Carlina acaulis erhielten Schimmel & Co. 2 Kilo des narkotisch riechenden ätherischen Oels, von welchem die Hälfte zwischen 265—300° siedet, worauf Zersetzung eintritt. Spec. Gew. 1,03 bei 18°. Aus diesem Oel hat F. W. Semmler durch Behandeln desselben mit metall. Natrium und Destilliren im Vacuum einen der Terpenreihe angehörenden Kohlenwasserstoff als Destillationsproduct erhalten. Da der Siedepunkt desselben bei gewöhnlichem Druck bei ca. 250—253° liegt und die Dampfdichte 6,78 und 6,82 (bei 27,05) beträgt, so wird es wahrscheinlich ein Sesquiterpen sein, obwohl das specifische Gewicht etwas von den seither bekannten Sesquiterpenen abweicht, es beträgt nämlich 0,8733 bei 22,8°, während die Sesquiterpene gewöhnlich zwischen 0,90 und 0,92 schwanken. Der Kohlenwasserstoff, welcher im Rohöl zu 12 % enthalten ist, absorbirt lebhaft die Halogenwasserstoffe und Haloïde; concentrirte Salpetersäure wirkt explosionsartig. (Schim-

Digitized by Google

mel's Bericht 1889, April. p. 44, October. 23; **38**, 1889. No. 71; **134**, 1889. p. 643.)

Elemiöl. Das von O. Wallach untersuchte, rechtsdrehende Oel hatte ein specifisches Gewicht von 0,900. Es enthielt erhebliche Mengen von Rechtsphellandren, ferner in den bei 175—180° siedenden Fractionen so grosse Mengen von Dipenten, dass das Oel zur Darstellung von Dipentenpräparaten geeignet erscheint. Ausser Phellandren und Dipenten sind im Elemiöl noch grosse Mengen höher siedender Bestandtheile enthalten, wahrscheinlich Polyterpene und sauerstoffhaltige Verbindungen. Endlich scheint noch das im Elemiharz enthaltene Amyrin in dem Oele vorzukommen. (**7**, 252. p. 94; **19**, 1889. p. 756; **134**, 1889. p. 456.)

Eucalyptus-Oel. Das von A. Kremel (s. p. 348) untersuchte Eucalyptol zeigt nur eine sehr niedrige, absolut reines Eucalyptol wahrscheinlich gar keine Jodzahl. Je niedriger die Jodzahl eines Eucalyptusöles ist, desto eucalyptolreicher ist dasselbe. (**92**, 1889; durch **36**, 1889. p. 135.)

Zum Nachweis von minderwerthigem Phellandren (Eucalypten), $C_{10}H_{16}$, im Eucalyptusöl mischt man nach Schimmel & Co. 1 cc des fraglichen Oeles mit 2 cc Eisessig und fügt dem Gemisch 1—2 cc einer conc. wässerigen Lösung von salpetrigsaurem Natrium hinzu. Bei gelindem Umschwenken erstarrt das ausgeschiedene Oel fast augenblicklich zu einem Krystallbrei von Phellandrennitrit. — Eine australische Sendung des Oeles von Eucalyptus odorata zeigte folgende Eigenschaften: 1. Rohöl von E. odorata spec. Gew. 0,903 bei 16° C. 2. rectificirtes Oel von E. odorata spec. Gew. 0,909 bei 18° C. Beide Oele geben mit Bromwasserstoffsäure starke Eucalyptolreaction, Phellandren dagegen konnte nicht nachgewiesen werden. 3. Destillationsrückstand des rectificirten Oeles S. P. 220—260°, spec. Gew. 0,945 enthält Cuminol. Man weist dasselbe nach, indem man das aus der Natriumbisulfitverbindung rein erhaltene Product der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterwirft. Die hierbei gewonnene Säure kann durch ihren Schmelzpunkt (116—117°) mit Cuminsäure identificirt werden. (Ber. von Schimmel & Co. April 1889. p. 19; **134**, 1889. No. 28.)

Geranium-Oel kommt häufig mit Cocos-Oel verfälscht vor. Um einen solchen Zusatz nachzuweisen, setzt man das zu untersuchende Oel mehrere Stunden in Eis oder eine Kältemischung, wobei sich das Cocos-Oel als weisse Substanz abscheidet. (Ber. von Schimmel & Co. April 1889. p. 20; **134**, 1889. No. 28; **36**, 1889. p. 241.)

Hiooki-Oel ist das ätherische Oel der in Japan sehr häufigen Retinospora obtusa, dem Thujaöl ähnlich riechend. Die Hälfte des Oels siedet zwischen 110—160°, der Rest zwischen 160—210°. (Schimmel's Bericht 1889, April. p. 44.)

Das Oel von Helichrysum Stoechadis siedet zu ²/₃ zwischen 155—170°, zu ¹/₄ zwischen 170—260° und hat das spec. Gew. 0,873 bei 15°. (Schimmel's Bericht 1889, October. p. 54.)

Digitized by Google

Hopfenöl. Das aus Lupulin destillirte Oel hat nicht ganz den reinen, flüchtigen Geruch des aus reinen, ungeschwefelten Hopfenblüthen destillirten, ausserdem hat es die unangenehme Eigenschaft, leicht zu verharzen. (Ber. von Schimmel & Co. April 1889.)

Kamillen-Oel (römisch) besteht fast ausschliesslich aus Estern, und zwar aus einem Gemenge von Butyl-, Amyl- und Hexylestern der Isobuttersäure, Angelica- und Methylcrotonsäure. Hier würde sich also der Zusatz irgend eines terpenhaltigen Oeles sowohl durch Erniedrigung der Esterzahl, sowie durch Erhöhung der Jodzahl bemerkbar machen. A. Kremel (s. p. 348) fand in reinem Oel die Esterzahl 263,3, die Jodzahl 20,4. (**92**, 1888; durch **36**, 1889, p. 135.)

Kampher-Oel. Von der grossen Mannigfaltigkeit der Bestandtheile des Kampher-Oels giebt folgende Zusammenstellung, die das Resultat der neuesten Untersuchungen von Schimmel & Co. ist, einen Ueberblick:

Siedepunkt:		Zusammensetzung:
158—162°	Pinen	$C_{10}H_{16}$.
ca. 170°	Phellandren	$C_{10}H_{16}$.
176°	Cineol	$C_{10}H_{18}O$.
180°	Dipenten	$C_{10}H_{16}$.
204°	Kamphor	$C_{10}H_{16}O$.
215—218°	Terpineol	$C_{10}H_{17}OH$.
232°	Safrol	$C_{10}H_{10}O_2$.
248°	Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$.
274°	Sesquiterpen	$C_{15}H_{24}$.

(Bericht von Schimmel & Co. 1889, April. p. 9; **36**, 1889. p. 240.)

Dass sehr verschiedene Producte unter dem Namen Kampheröl im Handel sind, beweisen die Abweichungen der physikalischen Eigenschaften von 8 Sorten, welche H. Trimble und H. Schroeter aus amerikanischen Quellen erhielten: 1. Farbe rothbraun, spec. Gewicht 0,9632 bei 16° C., Siedepunkt 180° C., im Geruche Kampher und Sassafras sehr ähnlich. — 2. Farbe dunkelbraun, spec. Gewicht 0,9819, Siedepunkt 180° C., Geruch nach Kampher und Sassafras. — 3. Als „deutsches" Kampheröl bezeichnet, farblos, schwach nach Kampher und terpentinartig riechend, Siedepunkt 170° C., spec. Gewicht 0,8877. — 4. Wie voriges, dagegen spec. Gewicht 0,8863. — 5. Spec. Gewicht 0,8803, im Uebrigen wie 3 und 4. — 6. Bezeichnet „rectificirt", spec. Gewicht 1,006, Siedepunkt 210° C. — 7. Spec. Gewicht 0,9903, Siedepunkt 206° C., etwas dunkler als 6. — 8. Röthlich-braun, empyreumatisch und kampherartig riechend, spec. Gewicht 0,9546, Siedepunkt 189° C. — Alle diese Oele reagirten sauer und waren in jedem Verhältnisse mischbar mit 95%igem Alkohol. 1 und 2 schienen Rohproducte zu sein und wurden zur Analyse verwandt; die übrigen Muster wurden in vacuo der fractionirten Destillation unterworfen; 3, 4 und 5 enthielten in Lösung 1—3% Kampher. Bei 6 und 7 fehlten die niederste und höchste Fraction vollständig; 8 enthielt alle

Digitized by Google

Fractionen, war stark empyreumatisch und hinterliess bei 235° C. eine beträchtliche Menge festen Rückstandes. — Als Producte der fractionirten Destillation fanden sich bei Muster 1 und 2:

		°	Sdpkt.	%	Formel
1.	von	145—155	150°	0,40	$C_{10}H_{16}$
2.	„	158—161	159°	12,00	$C_{10}H_{16}$ (wohl Pinen)
3.	„	167—169	168°	13,00	$C_{10}H_{16}$
4.	„	170—171	170°	5,00	$C_{10}H_{16}$ (wohl Phellandren)
5.	„	175—177	176°	15,00	$C_{10}H_{18}O$ (Cineol?)
6.	„	180—182	180°	4,00	$C_{10}H_{16}$ (wohl Dipenten)
7.	„	202—206	204°	10,00	$C_{10}H_{16}O$ (Kampher)
8.	„	212—214	213°	30,00	$C_{10}H_{16}O_2$
9.	„	230—235	232°	7,00	$C_{10}H_{16}O_2$ (Safrol)
10.	„	245—248	247°	2,00	$C_{10}H_{12}O_2$ (Eugenol)
11.	„	230—280		1,00	grünes Oel.

Die Verfasser schliessen ihre Arbeit mit der Bemerkung, dass bei dem anerkannten therapeutischen Werthe der hochsiedenden Antheile des Kampheröles ein farbloses Product von niedrigem spec. Gewichte als nicht vollwerthig erachtet werden dürfte. (**6**, 1889. p. 273; **19**, 1889. p. 809; **134**, 1889. p. 448.)

Im Nachtrage zu ihrer Arbeit über Kampheröl haben Trimble und Schroeter ein mehr als 50 Jahre altes Kampheröl der Analyse unterworfen. Dasselbe zeichnet sich durch dunkelgelbe Farbe und Kamphergeruch aus, hatte bei 16° ein spec. Gewicht von 0,9467, war stark rechtsdrehend und begann bei 178° zu sieden. Gegen 4 % Kampher waren auskrystallisirt und bei Abkühlung unter dem Gefrierpunkt fand weitere Abscheidung statt. Bei der fractionirten Destillation gab dieses Oel ganz andere Resultate wie die übrigen von Trimble und Schroeter untersuchten Proben. Nachdem 25 % abdestillirt waren, schied sich Kampher ab und dies dauerte fort, bis etwa 25 % Oel noch in der Destillirflasche verblieben waren. Dieses letztere gab bei der Destillation folgende Fractionen:

	Siedep.	%	Formel	
1.	150°	—	$C_{10}H_{16}$	(fehlt vollständig)
2.	159°	6	$C_{10}H_{16}$	(nur halb so viel als in frischem Oel)
3.	168°	9	$C_{10}H_{16}$	(gegen 13 % im frischen Oel)
4.	171°	2	$C_{10}H_{16}$	(„ 5 % „ „ „)
5.	176°	11	Cineol	(„ 15 % „ „ „)
6.	180°	2	Dipenten	(„ 4 % „ „ „)
7.	204°	52	Kampher	(„ 10 % „ „ „)
8.	213°	15	$C_{10}H_{16}O_2$	(„ 30 % „ „ „)
9.	232°	—	Safrol	(fehlt vollständig)
10.	247°	—	Eugenol	(fehlt vollständig)
11.	250—270°	3	—	(gegen 1 % im frischen Oel).

Es ist somit durch das Alter die Menge der leichteren Kohlenwasserstoffe um die Hälfte vermindert und eine grosse Menge Kampher ausserdem aus dem Kamphorogenol (Fraction 8) gebildet. Der höchstsiedende Antheil war nicht grünblau, sondern

Digitized by Google

tiefgelb, erwies sich aber durch die Reaction mit Eisessig und conc. Schwefelsäure als Sesquiterpen. (**6**, 1889. p. 333; **134**, 1889. p. 512.)

Das *specifische Volum des Kamphers und Borneols* hat M. Kuhara bestimmt. Derselbe stellte auf das Genaueste das specifische Gewicht der beiden Körper bei deren Siedepunkt (Siedepunkt des Kamphers ist 205,6°, Siedepunkt des Borneols 209,7°) fest und dividirte mit den erhaltenen Zahlen in die Molekulargewichte der Körper. Das specifische Gewicht des Kamphers betrug im Mittel aus 11 Versuchen 0,8110. Daraus berechnet sich das specifische Volumen als 187,42. Das specifische Volumen des Borneols wurde als 190,5 berechnet, da das Mittel aus 6 Versuchen zur Bestimmung des spec. Gew. 0,8083 betrug. Von den 6 für Kampher als möglich angegebenen Formeln sind nur 2 (die von Kachler und Kannonikow) wahrscheinlich; Kampher ist als Keton zu betrachten und Borneol als dessen Alkohol. (Journ. of the Tokio Chem. Soc. 1889. No. 9; durch **134**, 1889. p. 784.)

Kampheraldehyd. Kampher vereinigt sich mit Ameisenäther in Gegenwart von Natriumäthylat unter Alkoholaustritt zu Kampheraldehyd oder Formylkampher und zwar leichter bei Anwendung von metallischem Natrium als von Natriumäthylat. Am besten löst man zunächst Natrium (1 Atom) in einer Lösung vom Kampher (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auf und fügt unter Abkühlung 1 Mol. Ameisenäther hinzu. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkalische Lösung, welche den Kampheraldehyd in Form des Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölige, ausgeschiedene Aldehyd mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Verbindung als Oel, welches nach einigem Stehen krystallinisch erstarrt. Der in solcher Weise erhaltene Kampheraldehyd schmilzt bei 76—78°, hat saure Eigenschaften und ist leicht in Alkalien löslich. Es dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Producten, welche in der medicinischen Praxis Verwendung finden sollen, und soll selbst als Arzneimittel eingeführt werden. (D. R.-P. 49165 v. 12. März 1889; III. Zus.-Pat. zu No. 40747 und II. Zus.-Pat. zu No. 45367. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.) (**134**, 1889. p. 731.)

Camphora monobromata. Zur *Werthbestimmung* dieses Präparats lieferte H. Thoms einen Beitrag. Der Verfasser kritisirt die Angaben Reuter's („Süddeutsche Apotheker-Zeitung" 1889, No. 49) zur Ermittelung des Bromgehaltes in dem Präparat, indem er durch eine Reihe von Analysen nachweist, dass wenn man nach Reuter's Vorschlag den Körper mit Natriumbicarbonat verascht, die Asche in Wasser löst und die Lösung nach dem Filtriren mit verdünnter Essigsäure genau neutralisirt, beim Titriren mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indicator sehr abweichende Resultate erhalten werden. Entgegen den Angaben Reuter's, welcher auf diese Weise 33,613 % Br (statt 34,632 %) gefunden hat,

Digitized by Google

erhielt Verfasser 16,806, 18,248, 20,168 und 8,163 % **Br**, je nachdem das Präparat im offenen oder bedeckten Tiegel stark oder schwach geglüht war. Nach den Beobachtungen des Verfassers erleidet man bei der Analyse Verlust durch Verdampfen des Monobromkamphers, und zwar am meisten bei ganz schwacher Gluth, am wenigsten, wenn von Anfang an im bedeckten Tiegel stark geglüht wird. — Zur Identificirung des Körpers empfiehlt der Verfasser als bestes Mittel die Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher bei 76° liegt, während von den Körpern, welche als Verunreinigung des Monobromkamphers in Betracht kommen könnten, der gewöhnliche Laurineenkampher bei 175° schmilzt, der α-Dibromkampher bei 61° und der β-Dibromkampher bei 115°. (Pharm. Centralh. 1889, p. 756.)

In einer Erwiderung bemerkt L. Reuter zu den vorstehenden Auslassungen, dass bei der grossen Beständigkeit des Monobromkamphers gegen einfachere Reagentien das Schmelzen desselben mit Natriumbicarbonat und weitere Behandlung der Schmelze ein sehr geeignetes Mittel sei, um das Brom qualitativ nachzuweisen, was für die Identificirung des Körpers im Laboratorium sehr wesentlich ist. Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Broms auf diesem Wege hat Reuter nie bezweifelt, dass durch Verflüchtigung von Monobromkampher sehr leicht Verlust eintreten kann, glaubt aber, dass man zu guten Resultaten gelangt, wenn man bei bedecktem Tiegel und möglichst niederer Temperatur arbeitet. Gegen die Bestimmung des Schmelzpunktes wird geltend gemacht, dass, wenn dieselbe nicht sehr sorgfältig ausgeführt wird, häufig Differenzen von 5—10 und mehr Graden erhalten werden. (**13**, 1890. p. 2.)

Kampher-Naphtol und Kampher-Salol scheinen in Frankreich in die Therapie eingeführt zu werden. Desesquelle giebt folgende Vorschriften: β-Naphtol 100, Kampher 200 oder Salol 300, Kampher 200 g. Die feingepulverten Bestandtheile werden unter schwachem Erwärmen gemischt, worauf Verflüssigung eintritt. Diese Gemenge haben noch die Eigenschaft, Jod in erheblichen Mengen zu lösen. (**5**, 1889. p. 287; **134**, 1889. p. 428.)

Nach Léger liegt bei diesen Präparaten eine chemische Verbindung vor, da polarimetrisch die Mutterlauge eine andere procentige Zusammensetzung hatte als die ursprüngliche Lösung. — Bouchardat warnt davor, diesen polarimetrischen Untersuchungen unbedingte Beweiskraft beizulegen. (**134**, 1889. p. 747.)

Thiocamf. Unter diesem Namen beschreibt *E. Reynolds* in Dublin ein neues Desinfectionsmittel, welches im Wesentlichen eine Verbindung von Kampher mit Schwefligsäureanhydrid darstellt. Es ist bekannt, dass, wenn man schweflige Säure unter gewöhnlichen Verhältnissen auf Kampher einwirken lässt, sich beide zu einer Flüssigkeit vereinigen, welche die schweflige Säure sehr locker gebunden enthält und in dünner Schicht der Luft ausgesetzt oder schwach erwärmt die schweflige Säure allmälig

Digitized by Google

wieder abgiebt. Eine solche Flüssigkeit scheint das „Thiocamf", über dessen Bereitungsweise etwas Näheres noch nicht bekannt gegeben worden ist, zu sein. Das Thiocamf würde demnach ein äusserst kräftiges Desinfectionsmittel abgeben. Der Erfinder giebt an, dass sich aus einer etwa 6 Unzen Thiocamf enthaltenden Flasche gegen 20 Liter Schwefligsäure entwickeln lassen. Mit mehr oder weniger Wasser verdünnt, kann es in der verschiedensten Weise als Desinfectionsmittel benutzt werden. (**134**, 1889. p. 416; **51**, 1889, p. 299; **36**, 1889, p. 518; **101**, 1889. p. 196.)

Kessowurzelöl (japanisches Baldrianöl). Während früher Schimmel & Co. dieses Oel von Patrinia scabiosaefolia ableiteten, stammt die von ihnen destillirte Wurzel nach neueren Mittheilungen von dem japanischen Baldrian Valeriana officin. L. var. angustifolia. Diese der europäischen Baldrianwurzel täuschend ähnlich sehende japanische Baldrianwurzel gab in scharf getrocknetem Zustande eine Ausbeute von 8 % an Oel. (Ber. von Schimmel & Co. April 1889. p. 22; **134**, 1889. No. 28.)

Knoblauchöl. Aus 900 Kilo der Zwiebeln des Knoblauchs erhielten Schimmel & Co. 800 g Oel von 1,053 spec. Gew. bei 15°. (Handelsbericht 1889, October. 52.)

Krauseminzöl enthält nach A. Kremel (s. p. 348) ca. 30 % Carvol, welchem Umstande wahrscheinlich die niedere Jodzahl (12,2—13,4) zuzuschreiben ist. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Kümmelöl. Zu dem Artikel der Ph. Germ. II. schlug die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins folgende Aenderungen vor. Das specifische Gewicht ist richtig gestellt zu 0,96; das von der Pharmakopöe angegebene, 0,91, ist das des gewöhnlichen Kümmelöls, nicht des Carvols, welches doch die Pharmakopöe verlangt. — Die Prüfung mit Eisenchloridlösung soll mit sehr wenig der letzteren ausgeführt werden. — Neu aufgenommen ist folgende Prüfung: „In einer Mischung aus 2 cc Weingeist und 1 cc Wasser müssen sich mindestens 8 Tropfen des Oeles klar lösen." In der angegebenen Mischung lösen sich nämlich bis zu 10 Tropfen Carvol, aber nicht einmal 1 Tropfen gewöhnliches Kümmelöl klar auf. (**19**, 1889. p. 355.)

Bei Forderung des spec. Gewichts von 0,96, mit anderen Worten des reinen Carvols würde nach Schimmel & Co. von der Eisenchloridreaction abzusehen sein, da Carvol mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Die neu aufgenommene Prüfung: „In einer Mischung aus 2 cc Weingeist und 1 cc Wasser müssen sich mindestens 8 Tropfen des Oeles klar lösen" — könnte eine wesentliche Verschärfung erfahren, denn von Schimmel's Carvol lösen sich unter den gedachten Verhältnissen bequem 20 Tropfen." (Ber. von Schimmel & Co. Octob. 1889. 31; **134**, 1889. p. 612.)

Reines Carvol zeigt nach A. Kremel (s. p. 348) die Jodzahl 103—110. Je carvolärmer, also carvenreicher, mithin schlechter das betreffende Oel ist, desto höhere Jodzahl zeigt dasselbe.

Digitized by Google

Letztere steigt beim Kümmelspreuöl bis 213. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Lässt man zu Carvol, dem Hauptbestandtheil des Kümmelöls, ein gleiches Gewicht conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht allmälig zufliessen, so tritt nach Claus und Fahrion der stechende Geruch des Carvakrols auf. Aus der wässerigen Lösung lässt sich die schön krystallisirende *p-Carvakrolsulfosäure* $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$ gewinnen. (**79**, 39. p. 356; **134**, 1889. p. 456.)

Kuro-moji-Oel (von der in Japan einheimischen Lauracee: Lindera sericea Blume seu Benzoin sericeum Lieb. et Succ.) ist nach Schimmel & Co. von sehr angenehm aromatischem Geruch, hat ein specifisches Gewicht von 0,901 bei 18°. Die fractionirte Destillation ergab 3 Fractionen: No. 1 von 180—200° siedend, zeigt angenehmen Geruch nach Myrthe und Coriander. No. 2 von 200—220° siedend, riecht angenehm balsamisch, etwas an Linaloeöl erinnernd, aber feiner, duftiger. No. 3 von 220—240° siedend, erinnert an das im Krauseminzöl enthaltene Carvol. (Ber. von Schimmel & Co. 1889. April. p. 44; October. 1889. p. 31; **134**, 1889. p. 612.)

Latschenkieferöl hat O. Schweissinger des Näheren untersucht. I. Oleum Pini pumilionis. Spec. Gewicht bei 15° C. = 0,8695. Polarisation im 100 mm-Rohr (Schmidt u. Hänsch) = —21. Die Hauptfractionen des Oeles liegen zwischen 180 und 240° C. Die Löslichkeit in 90%igem Alkohol ist gering; in 10 Theilen desselben ist es nicht völlig löslich, dagegen ist es mit absolutem Alkohol in jedem Verhältniss mischbar; mit Natriummetall schwache Reaction in der Wärme; mit Natronlauge gekocht Braunfärbung; mit Jod keine Einwirkung, dasselbe löst sich beim Erwärmen mit schwacher Gelbfärbung. 1 Tropfen des Oeles in einigen Tropfen Eisessig gelöst giebt auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure Gelbfärbung durchzogen mit rosenrothen Streifen. — II. Terpen aus Ol. Pini pumilionis. Spec. Gewicht bei 15° C. = 0,8535. Polarisation im 100 mm-Rohr = —10. Bei der Destillation gehen über bei 140—160° = 9,5%, bei 160—170° = 7,8%, höher = 11,7%. Das Terpen löst sich in etwa 12 Theilen Alkohol von 90%, mit absolutem Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar. Mit Natriummetall giebt es keine, mit Natronlauge sowie mit Jod schwache Reaction. In Essigsäure gelöst, giebt es auf Zusatz von conc. Schwefelsäure schön rosenrothe Färbung (s. vorher). — III. Ol. Pini pumilionis ohne Terpen. Spec. Gewicht bei 15° C. = 0,9308. Polarisation im 100 mm-Rohr = —45. Bei der Destillation gehen über von 190—210° etwa 13%, von 210—230° etwa 30%, von 230—255° etwa 41%, von 265—275° etwa 16%. Es ist in etwa 15 Theilen Alkohol von 90%, in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Mit Natriummetall schon in der Kälte Einwirkung, beim Erwärmen mit Natronlauge Braunfärbung, mit Jod in der Kälte keine Reaction, beim Erwärmen Lösung mit gelbgrüner Färbung. Lösung in

Digitized by Google

Essigsäure giebt auf Zusatz von Schwefelsäure Gelbfärbung. (**36**, 1889. p. 212; **134**, 1889. p. 315; **92**, 1889. p. 320; **133**, 1889. p. 265 u. 790.)

Lavendelöl, Fichtennadelöl, Rosmarinöl, Wachholderbeeröl; Prüfung nach A. Kremel (s. p. 348). Bei allen diesen Oelen, die man bis jetzt als reine Terpene betrachtet, sind die verhältnissmässig hohen Esterzahlen bemerkenswerth. Namentlich ist dieses bei Ol. Lavandulae, sowie bei Ol. Pini pumilion. (von Haensel) der Fall. Beim Lavendelöl scheint ein Ester der Essigsäure die Esterzahl zu bedingen. Bei Ol. Rorismarini ist noch die niedrige Jodzahl gegenüber den anderen genannten Oelen, sowie gegenüber Terpentinöl hervorzuheben. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Oleum Lavandulae dentatae hat das spec. Gew. 0,926 bei 15° und siedet fast vollständig zwischen 170—200°. Cineol wurde in dem Oel nachgewiesen. (Schimmel's Bericht 1889, October. p. 54.)

Das Oel von Lavandula Stöchas hat das spec. Gew. 0,942 bei 15° C., siedet zwischen 180—245° und enthält Cineol. (Schimmel's Bericht 1889, October. p. 54.)

Linaloeöl. Das Linaloe-Oel (Essence de bois de Rose femelle) ist neuerdings von Morin untersucht worden. Derselbe fand, dass es analog dem Kampher zusammengesetzt ist. Es enthält einen Kohlenwasserstoff Licaren $C_{20}H_{16}$, eine sehr bewegliche, farblose, optisch inactive Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,835. (Ber. von Schimmel & Co. April. 1889. p. 25; **134**, 1889. No. 28.)

Löffelkraut-Oel. Schimmel & Co. führen ein synthetisch dargestelltes Product — den Isothiocyansäureäther des secundären Butylalkohols —, welches dem natürlichen Oele chemisch gleich ist und in seinen Eigenschaften sehr nahe kommt. Einen guten Löffelkrautspiritus bereitet man aus demselben durch Mischen von $^1/_2$ g dieses Oeles mit 1 kg Spiritus von 70 %. (Ber. von Schimmel & Co. 1889. April. p. 25, Octob. p. 33; **36**, 1889. p. 241; **134**, 1889. No. 28.)

Lorbeerblätteröl besteht nach O. Wallach zum weitaus grössten Theile aus Cineol, so dass dieses aus dem Lorbeerblätteröl leicht im Zustande vollkommener Reinheit zu erhalten ist. Nebenbei enthält es geringe Mengen Pinen. — *Lorbeerbeerenöl* enthält gleichfalls Pinen neben viel Cineol. Das sog. „Lauren" existirt also weder in dem ätherischen Oele der Lorbeerblätter, noch in demjenigen der Lorbeerbeeren. (**7**, Bd. 252. p. 94; **19**, 1889. p. 756; **134**, 1889. p. 456 u. 612; Ber. von Schimmel & Co. October. 1889. p. 33.)

Macisöl. Die niedrig siedenden Antheile bestehen nach O. Wallach aus Pinen, die Natur der höher siedenden bleibt noch aufzuklären. In demselben wurde bis jetzt nur die Gegenwart von Dipenten festgestellt. (**7**, Bd. 252. p. 94; **19**, 1889. p. 756; **134**, 1889. p. 456.)

Myrtenöl und Myrtol von E. Jahns. Zur Untersuchung ge-

Digitized by Google

langte ein von Schimmel & Co. bezogenes spanisches Myrtenöl, sowie Myrtol. Das Myrtenöl war von hellgelber Farbe, besass ein spec. Gew. von 0,910 bei 16° und war stark rechtsdrehend. Beobachtet wurde $\alpha_D = + 26,7°$. Von 160—240° gingen etwa 80 % über; der Rückstand, aus hochsiedenden, zum Theil verharzten und polymerisirten Terpenen bestehend, wurde nicht berücksichtigt. In dem Destillat wurden nachgewiesen: Ein bei 158—160° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ ($\alpha_D = + 36,8°$), welches sich als Rechts-Pinen erwies, ferner das bei 176° siedende Cineol $C_{10}H_{18}O$ und in sehr geringer Menge Kampher, wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$. Das Myrtenöl hat daher die nämliche Zusammensetzung wie das Chekenblätteröl (vgl. Jahresber. 1888. p. 81), ebenso gleicht es dem Oele von Eucalyptus Globulus, enthält aber weniger Cineol als dieses. — Das sogen. Myrtol (d. i. die zwischen 160—170° siedenden Antheile des Myrtenöles) ist ein Gemenge von Rechts-Pinen und Cineol und wäre zweckmässiger als rectificirtes Myrtenöl zu bezeichnen. Es kann nach Jahns keinem Zweifel unterliegen, dass die Arzneiwirkung des Myrtenöles, sowie des Myrtols auf ihrem Gehalt an Cineol beruht. Da nun das letztere identisch ist mit dem im Cajeputöl vorkommenden Cajeputol und mit dem im Eucalyptusöl enthaltenen Eucalyptol, so würde es sich empfehlen, an Stelle des Myrtols das in grosser Reinheit erhältliche Eucalyptol zu verwenden. Sollte aber der Arzt aus irgend einem Grunde die gleichzeitige Anwendung eines Terpens für angezeigt halten, so hätte er es in der Hand, das Eucalyptol in jedem beliebigen Verhältnisse mit rectificirtem Terpentinöl zu verdünnen. (**19**, 1889. p. 174; **134**, 1889. p. 194; **36**, 1889. p. 329; **133**, 1889. p. 234.)

Myrtol wird neuerdings wieder von Eichhorst zur Desinfection bei Krankheiten der Respirationsorgane empfohlen und in Gelatinekapseln zu 0,15 g täglich drei- bis viermal verabreicht. Die Ausscheidung geschieht durch die Lungen und den Harn, so dass sowohl die Exspirationsluft, wie auch der Harn einen deutlichen angenehmen Myrthengeruch besitzen. Das Mittel wird gern genommen und gut vertragen, auch hat es die nicht zu unterschätzende gute Eigenschaft, appetitreizend zu wirken. (**85**, 1889. p. 23; **36**, 1889. p. 61.)

Ueber die *Anwendung des Myrtols* von E. Ghillany. (**51**, 1889. p. 24.)

Nelkenöl. Zu dem Artikel der Ph. Germ. II. schlug die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins Veränderungen vor, welche sich auf das specifische Gewicht (Ausschluss von „leichtem Nelkenöl"), auf einen Ersatz für die unbequem auszuführende Reaction mit Ammoniak und Bromdampf, auf das Verhalten zu Lackmuspapier, auf den Nachweis einer Verfälschung mit Carbolsäure und einer Beimengung fremder ätherischer oder fetter Oele beziehen; der Artikel lautet in seiner neuen Fassung folgendermassen: Das ätherische Oel

Digitized by Google

der Gewürznelken, von gelblicher bis brauner Farbe, scharf aromatischem Geruche und Geschmacke, „bei 247° in volles Sieden gelangend“. Specifisches Gewicht „1,05—1,06. 5 Tropfen des Oeles mit 10 cc Kalkwasser kräftig geschüttelt, geben eine flockige, zum Theil an den Wänden des Gefässes haftende Abscheidung“. 2 Tropfen Nelkenöl, in 4 cc Weingeist gelöst, werden durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung „grau“ gefärbt; 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 = 20) ruft eine blaue, „bald durch roth in gelb übergehende“ Färbung hervor. Wird „1 g“ Nelkenöl mit „20 cc“ heissen Wassers geschüttelt, so darf letzteres Lackmuspapier „kaum“ röthen. Das nach dem Erkalten klar filtrirte Wasser darf sich mit 1 Tropfen Eisenchlorid nur „vorübergehend graugrünlich“, jedoch nicht blau färben. Das Nelkenöl mische sich klar mit der „1—2fachen“ Volummenge verdünnten Weingeistes. (**19**, 1889. p. 356.)

Der Hauptbestandtheil und gleichzeitig der Träger des Geruches des Nelkenöles ist bekanntlich das Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$. Letzteres hat nach A. Kremel (s. p. 348) die Jodzahl 289, die gewöhnlichen, noch Terpen enthaltenden Oele, sowie das Nelkenstielöl zeigen bedeutend niedere Jodzahlen, so dass man sagen kann, je mehr sich die Jodzahl eines Nelkenöles der Zahl 289 nähert, desto eugenolreicher und mithin besser ist dasselbe. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Nach Schimmel & Co. ist das spec. Gew. des *Nelkenöls* 1,067, des *Nelkenstielöls* 1,063 bei 15° (Handelsb. 1889, Octob. 32.)

Olibanumöl. Der von Kurbatow zuerst rein dargestellte Kohlenwasserstoff desselben, das Oliben, ist nach O. Wallach identisch mit dem Links-Pinen. Ausserdem enthält es in kleiner Menge Dipenten. (**7**, Bd. 252. p. 94; **19**, 1889. p. 756; **134**, 1889. p. 456.)

Petersilien-Oel. G. Ciamician und P. Silber vervollständigen ihre Arbeiten über Apiol, welche im Jahresber. 1888. p. 329 ausführlich erwähnt sind, und berichten über einen neuen aus der Apiolsäure durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohr erhaltenen Körper der Formel $C_8H_{10}O_4$. Derselbe erweist sich als der Dimethyläther eines vieratomigen Phenols. (**24**, 1889. p. 119.)

Pfefferminzöl; Prüfung nach A. Kremel (s. p. 348). Reines Menthol als ein secundärer Alkohol lässt sich weder verseifen, noch bindet dasselbe Jod. Je niedriger die Jodzahl eines Pfefferminzöles, desto mentholreicher ist es. Auffallend sind die verhältnissmässig hohen Esterzahlen bei den Pfefferminzölen. Welcher Verbindung dieselben zukommen, ist nicht bekannt, sie scheinen Kremel jedoch insoweit von Wichtigkeit, als dieselben durch den die grössere oder geringere Bitterkeit des Pfefferminzöles bewirkenden Körper bedingt zu sein scheinen. In diesem Falle wären die Oele mit niederer Esterzahl vorzuziehen. Das japanische Pfefferminzöl unterscheidet sich von dem gewöhnlichen, ab-

Digitized by Google

gesehen von dem Geruch, auch durch einen kleineren Brechungsindex. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 135.)

Ueber *Pfefferminzöl und dessen Verfälschung durch Zusatz von Kampheröl oder durch Entmentholisirung* hat Stevens Untersuchungen angestellt. Zur Feststellung der Anwesenheit von Kampheröl empfiehlt derselbe, 1 Tropfen des zu untersuchenden Pfefferminzöles mit 4 g Salpetersäure (von 1,42 spec. Gewicht) zu mischen und einige Minuten stehen zu lassen. Bei Abwesenheit von Kampheröl wird die Mischung gelb werden und diese Farbe beibehalten, sind dagegen auch nur 5 % des genannten Fälschungsmittels vorhanden, so wird die Mischung innerhalb 15—20 Minuten roth werden. — Ferner stellte Stevens fest, das Jod durch Pfefferminzöl entfärbt wird. Mit Hülfe volumetrischer Jodlösung (12,66 Jod, Spiritus q. s. ad litram) giebt Stevens folgende Methode an: 2 cc Oel, 5 cc Jodlösung, 10 cc Weingeist mischt man, lässt 10 Minuten stehen und titrirt das noch im Ueberschuss vorhandene Jod durch Natriumhyposulfit zurück. Da jedoch die weingeistige Jodlösung selbst nach 10 Minuten in einigen Fällen noch keine Wirkung auf Pfefferminzöl zeigte, so wurden auch mit wässeriger volumetrischer Jodlösung (12,66 Jod, 18 Jodkalium, Aqua q. s. ad litram) Versuche angestellt, die eher zum Ziele führten. Die in dieser Hinsicht gemachten Beobachtungen finden sich auf der beigefügten Tabelle zusammengestellt.

(Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Mischungen von reinem Pfefferminzöl mit gebräuchlichen Fälschungsmitteln einer Temperatur von —25 ° C. ausgesetzt, führten zu folgenden Ergebnissen: Pfefferminzöl mit 5, 10 und 25 % Alkohol verfälscht bleibt flüssig; — Pfefferminzöl mit 5 % Ol. Pulegii, oder Kampheröl oder Terpenthin versetzt wird fest, mit 10 % dieser Substanzen nahezu fest; mit 25 % derselben bleibt es flüssig. (durch **19**, 1889. p. 513.)

Zum *Nachweis von Verfälschungen* lieferte auch H. W. Snow einen Beitrag. Derselbe gab eine Besprechung einer Anzahl Methoden zum Nachweis von Alkohol, Kampheröl, Terpenthinöl, Pennyroyalöl und Copaivaöl. Mit einer Lösung von Goldchlorid in Chloroform sollen sich grössere Mengen von Capaivaöl nachweisen lassen, doch lässt die Probe schon bei 10 % Verfälschung im Stich. (New Idea 1889. März; durch **36**, 1889. p. 390.)

Italienisches Pfefferminzöl. Zwei von Schimmel & Co. untersuchte Muster zeigten folgendes Verhalten: 1. Foglie de Menta: Spec. Gew. 0,921 bei 19°, Siedep. 195—222°; es destillirten bei 195—210° etwa 44 %, von 210—222° etwa 37 %, Rückstand 19 %. In einer Kältemischung erfolgte keine Abscheidung von Menthol. 2. Fiori di Menta: Spec. Gew. 0,915 bei 19°, Siedep. 195—222°; es destillirten über bei 195—210° etwa 57 %, bei 210—222° etwa 36 %, Rückstand 7 %. Auch hier keine Abscheidung von Menthol. Es rangiren daher beide Oele noch unter feinem amerikanischen Oel. — *Russisches*

Digitized by Google

Handelssorten:	Polarisation: Grad	Kältemischung von —25° C.	Salpetersäure-Reaction auf Kampheröl	1 cc Oel entfärbt durch volumetr. Jodlösung	
				weingeist.: cc	wässerige: cc
1. Reines Pfefferminzöl .	—55	fest	gelb	—	—
2. " " .	—44	"	"	—	—
3. " " .	—38	"	"	1,5	30
4. Nr. 1, v. Menthol befreit	—34	schwach krystallinisch	"	1,6	33
5. Oel des Handels	—30	halbfest	roth	0,85	—
6. " " "	—34	nahezu fest	schwach roth	1,55	—
7. " " "	—25	trübe	roth	—	—
8. " " "	—48	halbfest	gelb	—	—
9. " " " . . .	—57	fest	"	—	—
10. " " "	—48	"	"	—	—
11. " " "	—25	trübe	roth	—	—
12. " " "	—48	"	"	—	—
13. 2 Thle. Spiritus, 1 Thl. Menthol	—35	—	gelb	ohne	0,3
14. Mentholfreies Oel: 2 Thle., Menthol: 1 Thl.	—55	—	"	1	22,1
15. Ol. Pulegii	+53	—	"	0,2	9,7
16. Roh-Kampheröl	+29	—	roth	0,7	—
17. Reines Kampheröl . .	+34	—	"	ohne	9,1
18. Terpentinöl	+31	—	gelb	—	—
19. Nr. 3: 3 Thle., Ol. Pulegii: 1 Thl.	—29	—	"	1,1	24
20. Nr. 3: 3 Thle., Kampheröl: 1 Thl.	—31	—	roth	1,4	23
21. Nr. 3: 3 Thle., Terebenthina: 1 Thl.	—32	—	gelb	1,6	24,2

Pfefferminzöl befriedigte gleichfalls wenig. Ein Muster zeigte: Spec. Gew. 0,908 bei 20°, Siedep. 195—222°. Es destillirten über bei 195—210° etwa 46 %, bei 210—222° etwa 40 %, Rückstand 14 %. Das Oel wurde in Kältemischung dann breiartig, enthielt somit geringe Mengen Menthol. (Ber. von Schimmel & Co. April 1889. p. 34.)

Menthol. A. Kremel befürwortet die auch von der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins aufgenommene Prüfung auf Thymol, nach welcher das Menthol in einer Mischung von 1 cc Essigsäure mit 3 Tropfen Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure keine Färbung hervorrufen darf. (durch **36**, 1889. p. 119.)

Eine Untersuchungsreihe über die Kampherarten von E. Beckmann beschäftigt sich zunächst mit dem *Menthakampher.* Durch Oxydation von Menthol $C_{10}H_{20}O$ wird bekanntlich ein dem Borneokampher isomerer Kampher, das Menthon $C_{10}H_{18}O$, erhalten. Die Angaben über das optische Verhalten dieser letzteren Verbindung waren recht abweichende. Man hatte das Menthon optisch inactiv, sowie rechts- und linksdrehend befunden. Die

Digitized by Google

Ursache für diese Abweichung ist nach Beckmann in dem invertirenden Einfluss zu suchen, den die bei der Oxydation verwendeten Säuren auf das Menthon ausüben. Beschränkt man diesen Einfluss auf ein Minimum, so erhält man ohne Schwierigkeit Links-Menthon. Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Pfefferminzgeruch, bitter aber nicht kühlend schmeckend. Siedepunkt 207, spec. Gewicht 0,896 bei 20° C. Wird dasselbe mit Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Basen behandelt, so geht es allmälig und theilweise in Rechts-Menthon über, welches abgesehen von der Verschiedenartigkeit des optischen Verhaltens dem vorigen durchaus ähnlich ist. Mischt man gleiche Mengen Rechts- und Links-Menthon mit einander, so entstehen optisch inactive Gemenge, die aber keine feste Verbindung darstellen. Behandelt man die beiden verschiedenartig drehenden Menthone mit verdünnten Säuren oder mit Basen, so werden sie in die entgegengesetzt drehenden Menthone invertirt. Eine Neigung, inactive Producte zu bilden, existirt dabei nicht. Welche Drehung das Präparat schliesslich zeigt, hängt von den eingehaltenen Bedingungen, z. B. der Dauer der Einwirkung und der Concentration der Säure ab, da, wenn beispielsweise L.-Menthon in R.-Menthon invertirt wurde, ein Punkt eintreten muss, in welchem das R.-Menthon wiederum in L.-Menthon übergeführt werden wird. (**7**, 250. p. 321; **36**, 1889. p 314; **134**, 1889. p. 310.)

Ueber die *Umwandlung von Terpilen in ein Menthen* berichteten G. Bouchardat und J. Lafont. (**75**, 1889. T. 19. p. 145; **19**, 1889. p. 476.)

Pomeranzenöl. Ueber terpenfreies süsses Pomeranzenöl urtheilen Schimmel & Co. noch ungünstiger, wie über das terpenfreie Citronenöl. (Bericht 1889. April. 17.)

Rosenöl. Als wichtigstes Kriterium der Reinheit, namentlich bezüglich einer Verfälschung mit Geranienöl, bezeichnet A. Kremel (s. p. 348) die neutrale Reaction. Fast sämmtliche Geranienöle geben Säurezahlen, und zwar oft recht bedeutende. In zweiter Linie ist dann die niedrige Verseifungszahl zu berücksichtigen, die höchstens, und das nur bei dem hauptsächlich aus Eläopten bestehenden Oele, halb so gross ist wie diejenige der Geranienöle. Rosenöl, welches vom Stearopten nicht befreit resp. abgegossen wurde, zeigt gewöhnlich nur eine Verseifungszahl von 11—12, was dadurch erklärlich wird, dass durch den grösseren Gehalt an Stearopten, welches als Kohlenwasserstoff nicht verseift, die Verseifungszahl herabgedrückt wird. Dass man durch die Verseifungsprobe auch einen Gehalt von Cetaceum, welches eine Verseifungszahl von 108 hat, in leichtester Weise erkennen kann, ist natürlich. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 136.)

Zur *Prüfung des Rosenöles* lieferten Schimmel & Co. einen Beitrag. Das Stearopten des Rosenöls ist ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, welcher durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert wird, während Walrat — im Wesentlichen Palmitin-

Digitized by Google

säurecetyläther — der Verseifung unterliegt; es ist sonach nicht schwer, einen etwaigen Zusatz von Walrat zum Rosenöl nachzuweisen. Man bestimmt zunächst die Menge des Stearoptens, indem man das Oel (Schimmel & Co. verwenden 50 g!) mit der zehnfachen Menge 75%igen Weingeistes auf 70° bis 80° erwärmt, dann auf 0° abkühlt, wobei sich das Stearopten nahezu vollständig ausscheidet, und letzteres wiederholt in Weingeist löst, abkühlen lässt u. s. w., bis das Stearopten vollständig geruchlos ist. Deutsches Rosenöl enthält 32½ bis 34%, türkisches 12 bis 14% Stearopten. 3 bis 5 g des so gewonnenen Stearoptens werden nun mit 20 bis 25 g alkoholischer Kalilauge (5%iger) 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt. Das Rosenöl-Stearopten wird bis auf einen unbedeutenden Rest als feste krystallinische Masse wiedergewonnen. Stearopten aus deutschem Rosenöl hat einen Schmelzpunkt von 35° bis 36,5°, solches aus türkischem Oel schmilzt bei 33,5° bis 35°; ein Stearopten aus türkischem Oele, welchem 1,7% Walrat zugesetzt worden war, schmolz bei 31,5° bis 32°. Rosenöl, welches vom Stearopten möglichst befreit worden ist, ist bei 0° noch vollkommen flüssig, erstarrt jedoch in Kältemischung zu einer gelatinösen Masse. Das Stearopten selbst ist ein vollständig geruchloser und somit werthloser Körper. (Bericht von Schimmel & Co. 1889. April. p. 17; **19**, 1889. p. 415; **36**, 1889. p. 241; **134**, 1889. No. 28; **133**, 1889. p. 415.)

Der *Stearoptengehalt* von echt türkischem Rosenöl 1889er Ernte wurde von Schimmel & Co. mit 15% ermittelt gegen 12 bis 13% im Jahre 1887 und 14% im Jahre 1888. Das Oel erstarrt bei 18,5 bis 19° und schmilzt bei 19,5 bis 20° C. (Bericht von Schimmel & Co. 1889. October. p. 44; **134**, 1889. p. 612.)

Rosmarinöl fand R. A. Cripps mehrfach mit Petroleum und Alkohol verfälscht. Das Oel wurde im Wasserbade in einer offenen Schale erhitzt, bis der Rosmaringeruch verschwunden ist, wobei der Rückstand aus Petroleum und einem leichten harzigen Theile besteht, welchen das Oel immer zurücklässt. Alkohol wird durch Schütteln des Oeles mit Fuchsin entdeckt. Reines Oel löst sich in 5 Th. Spiritus von 0,838 spec. Gew., mit Petroleum verfälschtes Oel in 20—30 Th., mit Alkohol verfälschtes Oel in 3,5 4,5 Th. (**92**, 1889. p. 876.)

Nach A. Haller ist Rosmarinkampher ein Gemenge von *r*° und *l*° Kamphor und Borneol. (**43**, 108. 1308.)

Salbeiöl. Die von 158—168° siedende Fraction enthält nach O. Wallach Pinen, ein von 174—178° siedender Antheil Cineol. Mithin bestehen die niedrig siedenden Antheile des Salbeiöls aus einem Gemenge von Pinen und Cineol. Der Hauptheil des Oels besteht aus dem nicht näher untersuchten, bei 201—204° siedenden Salviol. (**7**, 1889. Bd. 252. p. 94; **19**, 1889. p. 756; **134**, 1889. p. 456.)

Sassafrasöl. Ueber eine *Vergiftung* durch Sassafrasöl berichtete Allright. (**91**, 1889. No. 975; durch **19**, 1889. p. 518.)

Digitized by Google

Th. Poleck hat entgegen den Angaben von Schiff unter den Oxydationsproducten des Safrols Propionsäure nicht aufgefunden. (**24**, 1889. p. 347.)

Oleum Saturejae Thymbrae besitzt ein spec. Gew. 0,906 bei 15° und 19% Thymolgehalt. Der um 160° siedende Antheil bestand aus Pinen. Die grösste Menge bestand aus dem bei 170° siedenden Cymol. Beim Verseifen der über 200° siedenden Antheile wurden Borneol und Essigsäure erhalten, welche in dem Oel als Essigsäure-Bornyläther enthalten sind. (Schimmel's Bericht 1889. October. 56.)

Senföl. A. Kremel (s. p. 348) führt die auch von der Pharm. Germ. aufgenommene gewichtsanalytische Bestimmung des mit Ammoniak zu bildenden Thiosinamins in eine titrimetrische über und verfährt in folgender Weise: 3 g Oel, 3 g Alkohol und 6 cc Ammoniak (10%), dessen Gehalt an NH_3 zuvor genau bestimmt ist, werden in einem gut verschlossenen Kölbchen bei öfterem Umschütteln 12 bis 24 Stunden bei Seite gestellt. Hierauf versetzt man mit Lackmustinctur und titrirt den Ueberschuss mit $^1/_2$ N.-Säure zurück. 1 g Senföl erfordert 0,1794 g NH_3 zur Bindung, die praktisch gefundenen Werthe bleiben jedoch hinter dem berechneten um etwas zurück. Es wurden solcher Art gefunden: Senföl, echt 1 g = 0,1654 g NH_3; Senföl, künstlich 1 g = 0,1652 g NH_3; Schwefelkohlenstoff 1 g = 0,0335 g NH_3. (**92**, 1888; durch **36**, 1889. p. 136.)

Senföle. H. Salkowski wies nach, dass die von H. Will und A. Laubenheimer durch Fällen des im weissen Senfsamen vorhandenen Sinalbins mit Schwefelwasserstoff und Zersetzen des Niederschlages mittelst Silbernitrat erhaltene Orthooxyphenylessigsäure nicht die Ortho-, sondern die Paraverbindung der Oxyphenylessigsäure ist und dass ebenso das durch Einwirkung des Myrosins auf das Sinalbin erhaltene Sinalbinsenföl als Paraoxybenzylsenföl aufzufassen ist. Dieses Senföl hat Verf. synthetisch hergestellt, indem er auf Paraoxybenzylamin Schwefelkohlenstoff einwirken liess und das Product mit Quecksilberchlorid behandelte. Das so erhaltene synthetische Senföl riecht kalt anisartig, beim Erwärmen aber deutlich nach Senföl, schmeckt brennend und erzeugt auf der Haut Blasen. (**24**, 1889. p. 22; **134**, 1889. p. 784.)

Terpenthinöl. Das im *amerikanischen Terpenthinöl (von Pinus australis) vorkommende Australen* ist nach Ph. Barbier und J. Hilt eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von schwach terpenthinähnlichem Geruch und 0,8789 spec Gew.; sein Ausdehnungscoefficient im Mittel zwischen 0° und 100° = 0,0010425. Drehungsvermögen $[\alpha]D = + 22,85°$. Durch zweistündiges Erhitzen auf 300° geht es in das sogenannte Isoaustralen über, dessen Siedepunkt bei 177,5° liegt und dessen Drehungsvermögen $[\alpha]D = - 2,38°$ bei 20° ist. Durch weiteres Erhitzen auf 300° wird das einmal gebildete Isoaustralen nicht weiter verändert.

Digitized by Google

Dasselbe stellt eine leicht bewegliche, farblose, nach Orangen riechende Flüssigkeit dar. Dichte bei 0° = 0,8593. Ausdehnungscoefficient 0,001017. (**75**, 1889. p. 34; **19**, 1889. p. 762.)

Terpinhydrat. Die Angaben, die in der Litteratur bezüglich des *Schmelzpunktes*, der *Löslichkeitsverhältnisse* und des *Geruchs* des Terpinhydrats gemacht worden, schwanken in mannigfacher Hinsicht. G. Vulpius stellte Folgendes fest: Unter möglichst beschränktem Luftzutritt rasch erhitzt, schmilzt Terpinhydrat bei 116°; wird es jedoch vor der Schmelzpunktbestimmung scharf getrocknet, so geht es durch Wasserverlust in $C_{10}H_{16}.2H_2O$ d. i. Terpin über und dieses schmilzt bei 102°, welche Temperatur sich vielfach als Schmelzpunkt des Terpinhydrats angegeben findet. — Die Löslichkeitsbestimmungen, in der Weise ausgeführt, dass fein zerriebenes Terpinhydrat mit der betreffenden Flüssigkeit bei 15° geschüttelt wurde, ergaben, dass sich 1 Theil Terpinhydrat in 250 Theilen Wasser, 10 Theilen 90%igen Weingeistes, etwas über 100 Theilen Aether und 200 Theilen Chloroform löst, während von siedendem Wasser 32 Theile und von siedendem Weingeist 2 Theile nöthig sind. — Das Terpinhydrat soll geruchlos sein, meistens jedoch riecht es schwach nach Terpenthinöl; diesen Umstand erklären die Fabrikanten damit, dass ein anfänglich vollkommen geruchloses Präparat im Glase immer wieder einen schwachen Terpenthingeruch annehme. Ein geruchlos bleibendes Terpinhydrat kann erhalten werden, wenn man dasselbe, zu feinem Pulver zerrieben, einige Zeit an der Luft liegen lässt und dann aus heissem Weingeist umkrystallisirt. (**36**, 1889. p. 289; **19**, 1889. p. 607; **134**, 1889. p. 314.)

Thymianöl. Das specifische Gewicht des von Schimmel & Co. selbst destillirten Oeles war 0,911 bei 15° C., der Thymolgehalt betrug 15%. Die von der Ph. G. II. aufgenommene Probe mit Ferrichlorid hält dieses Oel nicht aus. Ein reines unverfälschtes, seiner Phenole nicht beraubtes Oel giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig grünlich braune, später röthlich werdende Färbung; der Grund hierfür liegt darin, dass im Thymianöl neben dem Thymol noch ein anderes Phenol enthalten ist, welchem die beschriebene Farbreaction eigenthümlich ist. Durch Ausschütteln mit Natronlauge lässt sich das bewusste andere Phenol zwar entfernen, man entzieht damit dem Thymianöl aber zugleich auch das Thymol und ein so behandeltes Oel verdient dann nicht mehr den Namen „Thymianöl"; es ist daher zu wünschen, dass von dieser Probe, welche der Natur des Artikels nicht entspricht, in Zukunft Abstand genommen werde. (Ber. von Schimmel & Co. April. p. 40 und October 1889. p. 48; **134**, 1889. p. 612; **36**, 1889. p. 322 und 651.)

Oleum Thymi capitati. Das spec. Gew. bei 15° ist 0,901, der Gehalt an Thymol 6%; neben diesem enthält es noch ein zweites Phenol und Pinen, Cymol, Dipenten und Essigsäure-Bornyläther. (Schimmel's Bericht 1889. October. p. 56.)

Wintergrünöl. Die wiederholt von amerikanischen Forschern

beregte Frage von der Identität oder Nichtidentität der im amerikanischen Handel als Wintergrünöl bekannten ätherischen Oele von Gaultheria procumbens und Betula lenta ist von Trimble und Schroeter auf Grund authentischer Proben beider Oele entschieden worden. Die ältere Angabe, wonach das Birkenöl ausschliesslich Methylsalicylsäureester sei, dagegen Gaultheriaöl noch einen Kohlenwasserstoff enthalte, wird dadurch hinfällig. Beide Oele enthalten einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{24}$ und kleine Mengen Benzoësäure und Aethylalkohol. Der Kohlenwasserstoff macht 0,3—0,47 % aus und wird durch Abkühlen oder bei kurzem Hinstellen fest. Ein Unterschied, der übrigens von der Einsammlungszeit oder vom Alter herrühren kann, liegt in dem Schmelzpunkte (10—15° bei dem Kohlenwasserstoffe des Gaultheriaöls, 18° beim Oele von Betula lenta). Künstliches Wintergrünöl, das nur aus Methylsalicylsäureester besteht, lässt sich leicht dadurch unterscheiden, dass Kaliumhydrat im Ueberschusse zugesetzt den Geruch völlig aufhebt. (6, 1889. p. 393; **133**, 1889. p. 789; **19**, 1889. p. 1004; **134**, 1889. p. 597.)

Ueber die *Zusammensetzung der ätherischen Oele von Gaultheria procumbens und Betula lenta, sowie über das synthetisch dargestellte Wintergrünöl* von Fr. B. Power. Die ausführliche Abhandlung des Verfassers richtet sich gegen die obigen Ausführungen von J. M. Schröter und Henry Trimble. Das Resultat seiner Untersuchung im Vergleiche der von Trimble und Schröter fasst Power wie folgt zusammen: 1. Das natürliche Wintergrünöl ist Methylsalicylat mit einem geringen Antheile (0,3 % oder weniger) eines Terpens. Dieses bildet, isolirt, eine hellgelbe etwas zähe Flüssigkeit, welche, wie schon Cahours beobachtet, einen an schwarzen Pfeffer erinnernden Geruch und das spec. Gew. 0,940 hat. Bis zu —10° C. abgekühlt, erstarrt dasselbe weder, noch scheidet es erstarrte Antheile aus. Es lenkt das polarisirte Licht nach links ab und kann nicht unzersetzt verdampft werden. 2. Das natürliche reine Birkenöl besteht lediglich aus Methylsalicylat und verhält sich indifferent gegen polarisirtes Licht. 3. Die Oele von Gaultheria und Betula lenta sind demnach weder in ihren physikalischen Eigenschaften noch ihrer chemischen Zusammensetzung absolut identisch, wenngleich die Unterschiede geringfügig sind. 4. Keines der beiden von Power untersuchten Oele enthielt Benzoësäure; ebenso ist noch der Beweis für einen vermeintlichen Gehalt an Aethylalkohol beizubringen. 5. Das von Schimmel & Co. hergestellte synthetische Wintergrünöl, welches als mustergültig bezeichnet werden kann, ist absolut frei von Benzoësäure. 6. Das künstliche Wintergrünöl kann weder von dem natürlichen Oele noch vom Birkenöle durch den Zusatz einer kalten Kaliumhydroxydlösung unterschieden werden, noch entwickelt sich dabei ein „unangenehmer phenolartiger Geruch", wie Trimble und Schröter behaupten. Auch verschwindet bei der gleichen Behandlung des künstlichen Winter-

Digitized by Google

grünöles der Geruch desselben nicht mehr oder weniger als bei den natürlichen Oelen. Bei dem Erwärmen mit kaustischem Alkali wird natürlich der Wintergrünölgeruch zerstört, da der Träger desselben, das Methylsalicylat, dabei zersetzt wird. 7. Das Resultat seiner wiederholten Untersuchung kann seinen früher gemachten Vorschlag für die Aufnahme des Salicylsäure-Methylesters unter diesem Namen in die Pharmakopöe nur unterstützen. Es verbleibt daher für das Revisionscomité der Pharmakopöe zu entscheiden, ob diese unter dem Namen Oleum Gaultheriae das Birkenöl anerkennen soll, welches von kleinen Landbesitzern in primitiver Weise destillirt wird und dessen Verfälschung mittelst Kerosen nahe liegt, oder ob nicht das reine Methylsalicylat, welches von stets gleichen Eigenschaften und Zusammensetzung in jeder Menge leicht zu haben ist, mindestens die gleiche pharmakopöeliche Anerkennung haben soll. (**101**, 1889. p. 289.)

In der amerikanischen Fachlitteratur wird als *Fälschungsmittel* ein Gemisch von Alkohol in Chloroform angegeben, welches indess durch fractionirte Destillation sofort zu erkennen ist. Weit gebräuchlicher soll Sassafrasöl sein, obgleich es nach von Schimmel & Co. vorgenommenen Versuchen bei einiger Uebung nicht schwer ist, Zusätze von nur 10 % mit Sicherheit durch den Geruch zu erkennen. (Ber. von Schimmel & Co. April 1889. p. 42; **134**, 1889. No. 28.)

Zimtöl. Zu dem Artikel der Ph. Germ. II. schlug die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins folgenden Zusatz vor: „Eine durch kräftiges Schütteln bewirkte Mischung von 1 Tropfen Zimtöl mit 10 cc heissen Wassers wird auf Zusatz von Bleiessig weisslich getrübt, ohne gelbe Partien abzuscheiden.“ Diese Prüfung bezieht sich auf etwaige Beimengung von Nelkenöl zum Zimtöl und ersetzt die viel weniger empfindliche Reaction mit Eisenchlorid; Nelkenöl, zu 10 % beigemengt, veranlasst hochgelbe Abscheidungen, bei grösserem Gehalte nimmt die ganze Mischung intensive Gelbfärbung an. (**19**, 1889. p. 357.)

Während Schimmel & Co. in verschiedenen Cassia-Oelen eine Verfälschung mit Colophonium nachgewiesen hatten, stellte Niedhardt die Behauptung auf, dass das von Schimmel gefundene Harz nicht Colophonium sei, sondern dass jedes Cassia-Oel, welches 1 Jahr alt sei, braun und dickflüssig werde und dann bei der Destillation einen Rückstand von 30—40 % hinterlasse, der beim Erkalten fest wird. Schimmel's Versuche, die in 9 bis 60 Jahre altem Cassia-Oel nur 6—7 % eines flüssigen Destillationsrückstandes nachwiesen, machen die Verharzungstheorie Niedhardt's in gewissem Sinne völlig hinfällig. In verschlossenen Gefässen verharzt nicht nur Cassia-Oel nicht, sondern es hält sich jahrelang völlig unverändert. Auch das von Schimmel & Co. behauptete Vorkommen von Petroleum neben Colophonium in verschiedenen Zimtölen wurde von Niedhardt bestritten und

Digitized by Google

Jenen eine Verwechselung der leichten Kohlenwasserstoffe der Terpene untergeschoben. Schimmel & Co. zeigen nun, dass das von ihnen erhaltene Destillationsproduct ein spec. Gew. von 0,795 bei 20° C. besitzt, während dasjenige der sämmtlichen bekannten Terpene bedeutend höher liegt, und entkräften damit auch diese Behauptung Niedhardt's. — Nach den Untersuchungen Schimmel's sind an Cassia-Oel folgende Anforderungen zu stellen: 1. Das Cassia-Oel soll bei 15° C. ein spec. Gewicht von 1,050 bis 1,070 haben. 2. Bei der Destillation dürfen höchstens 10% Rückstand bleiben, welcher nicht ein sprödes Harz, sondern von dickflüssiger Consistenz sein muss. Die Ausführung der Destillation geschieht in einem Fractionskölbchen und wird bis zu dem Punkte fortgesetzt, wo in dem Kölbchen sich weisse Dämpfe entwickeln und das Thermometer auf 289—290° zeigt. Die Bestimmung der Werthes der Handels-Cassia-Oele auf wissenschaftlicher Grundlage wird stets von einer Feststellung ihres Gehalts an „Zimtaldehyd" ausgehen müssen. Reine Oele zeigen einen Gehalt von 88,9—78,4% Zimtaldehyd, während die verfälschten Oele nur 58—47,1% davon enthalten. Ein Oel mit weniger als 70% Aldehyd ist als verfälscht zu betrachten. Ausser Aldehyd ist im Zimt-Oel Essigsäurezimtäther $C_2H_3O_2—C_9H_9$ und auch Essigsäurephenylpropyläther vorhanden, nicht aber Terpene von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Freie Zimtsäure ist stets aber nur in sehr geringen Mengen vorhanden. — Die von der Pharmakopöe vorgeschriebene Salpetersäureprobe ist nur unter der Bedingung brauchbar, dass die Säure unter starker Abkühlung zugesetzt wird; wird diese Vorsicht versäumt, so resultiren, gleichgültig ob das Oel rein oder verfälscht war, nur ölige Producte, keineswegs aber Krystallnadeln oder -Plättchen. Da die Destillationsprobe auf Harzgehalt wegen zu grossen Materialverbrauchs für die Apotheker ausgeschlossen ist, so bleibt zu erwägen, ob an Stelle des Cassia-Oeles für pharmaceutische Zwecke nicht zweckmässiger das zuverlässig reine Ceylon-Zimt-Oel in die Pharmakopöe aufzunehmen wäre. (Ber. von Schimmel & Co. October 1889. p. 8; **19**, 1889. p. 1093; **134**, 1889. p. 611; **36**, 1889. p. 651; **99**, 1889. p. 855.)

H. Gilbert hat nachgewiesen, dass Cassiaöl, durch welches er 40 Stunden lang unter zeitweiliger Einwirkung directen Sonnenlichtes einen kräftigen Luftstrom leitete, zwar verharzte, aber dass diese Verharzung selbst bei so günstigen Verhältnissen nur eine Vermehrung des Abdampfrückstandes um 0,5% betrug. Der Abdampfrückstand des untersuchten Oeles betrug vor dem Durchleiten der Luft 6,0% und nach demselben 6,5. Dieses Verhalten des Cassiaöles beweist also, dass durch Verharzung allein sich solch hohe Procente an harzartigen Rückständen (20—30%) nicht erklären lassen, mithin ist die Theorie Niedhardt's auch hinfällig und die Annahme von Schimmel & Co. richtig, dass in Fällen, in denen Cassiaöl solche hohe Procente an harzartigen Stoffen enthält, eine Verfälschung mit Colophonium

Digitized by Google

vorliegen müsse. — Die Unsicherheit der Salzsäureprobe in der von der Pharmakopöe geforderten Ausführung wird gleichfalls von Gilbert bestätigt; zur Prüfung auf Harzgehalt schlägt derselbe vor, die Säurezahl zu ermitteln. Die Säurezahl des echten Cassiaöles ist 13, die des Colophoniums (vom spec. Gewicht 1,08) 150; ein Cassiaöl, dem 20% Colophonium einverleibt wurden, ergab die Säurezahl 40. Verfasser bestimmte die Säurezahl in der Weise, dass 2 g Cassiaöl in 30 cc Alkohol gelöst, unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit alkoholischer Kalilösung titrirt und die dabei auf 1 g Substanz verbrauchten Milligramm Kalihydrat als Säurezahlen angegeben wurden. (**38**, 1889 No. 85; **134**, 1889. p. 682; **133**, 1889. p. 776.)

Zwiebel-Oel. Aus 5000 Kilo Zwiebeln von Allium Cepa erhielten Schimmel & Co. 233 g ätherisches Oel von rothbrauner Farbe und 1,036 spec. Gew. bei 19°. (Handelsbericht 1889. April. 44.)

V. Alkaloïde.

Einige Reactionen der Vanadinschwefelsäure auf Glykoside und Alkaloïde etc. Fr. Kundrát hat mit der von E. Johannson angegebenen Lösung des Ammoniumvanadats in concentrirter Schwefelsäure, der sogen. Vanadinschwefelsäure (0,1 g in 10 cc Säure), die Reactionen einer Anzahl von Glykosiden und Alkaloïden und einiger anderer Körper ausgeführt. Gegen einzelne Alkaloïde scheint die Vanadinschwefelsäure sehr empfindlich zu sein, so z. B. gegen Strychnin, Atropin, auf welche das Froehde'sche Reagens gar nicht einwirkt. Die Reaction mit der Vanadinschwefelsäure wird in derselben Weise ausgeführt, wie die Probe mit dem Froehde'schen Reagens. Die Substanz giebt mit Vanadinschwefelsäure eine Lösung, die gefärbt ist bei: Aconitin: licht kaffeebraun. Apomorphin: dunkelviolettblau, sofort schmutzig grünlich, nach und nach rothbraun bis lichtbraun. Beim Lösen entwickeln sich Gasblasen. Atropin: roth, kurz darauf gelbroth, geht schliesslich in ursprüngliche gelbliche Lösung zurück. Brucin: intensiv blutroth, die Farbe verliert sich allmälig, bis wieder die ursprüngliche Färbung entsteht. Chinidin: unbedeutend blaugrün. Chinin: schwach orange, darauf blaugrün wie Chinidin; schliesslich geht die Farbe allmälig in grünbraun über. Cinchonin: unbedeutend orange, nimmt langsam eine grünliche Färbung an. Cocaïn: orange. Schäumt beim Lösen. Codeïn: grünbraun, nach und nach dunkler, schliesslich braun werdend. Coffeïn: keine Reaction. Colchicin: grün, geht in braungrün, schliesslich in kaffeebraun über. Coniin: intensiv grün, nach und nach bräunlich werdend. Digitalin: intensiv dunkelbraun mit rothem Stich, später ganz dunkelbraun. Morphin: braun, ähnlich der Digitalinreaction. Narceïn: braun, in schmutzig blauviolett, mit einem braunen Stich, übergehend, sodann nach und nach rothbraun werdend. Narcotin: intensiv

Digitized by Google

blutroth mit carminrothem Stich. Nicotin: nur unbedeutend dunkler, geht bald in seine ursprüngliche Farbe zurück. Papaverin: violett mit braunem Stich, ähnlich der Veratrinreaction, geht allmälig in blaugrün und endlich in orangegelb über. Physostigmin: grüngelb, kurz darauf carmoisinroth, darauf gelbbraun werdend. Pikrotoxin: nur unbedeutend dunkler. Pikrotoxinfragmente färben sich ziemlich intensiv gelbroth. Pilocarpin: licht orange. Piperin: intensiv rothbraun bis schwarzbraun. Fragmente des Alkaloïds, mit dem Reagens benetzt, werden schwarz gefärbt. Solanin: kaffeebraun, nach einiger Zeit färbt sich der Rand des Tropfens carmoisinroth, gegen die Mitte zu gelb, noch weiter zur Mitte schmutziggrün, bis sich nach circa 2 Stunden der Tropfen in eine gelatinöse, intensiv dunkelviolette Masse umwandelt. Strychnin: blauviolett, kurz darauf ändert sich die Farbe in rothviolett, carminroth, und schliesslich in prachtvoll feuerroth. Wird das Strychnin mit dem Reagens nur befeuchtet, so färbt es sich sehr schön veilchenblau. Veratrin: braunroth, nach und nach dunkelrothviolett werdend. Antifebrin: aus carmoisinroth sofort in braun übergehend. Antipyrin: intensiv grünblau, die Färbung wird bald blauer, so dass sie jener mit Chinin erhaltenen Reactionsfarbe ähnelt. Kairin: schmutzig rosenroth, sofort schmutzig lichtbraun und schliesslich schmutzig braungrünlich. Schäumt. Salicylsäure: braungrün, in dunkelbraungrün übergehend. Santonin: keine Reaction. (**38**, 1889. p. 265; **36**, 1889. p. 161; **99**, 1889. p. 363; **101**, 1889. p. 95.)

Ueber das *Verhalten von Kaliumsulforutheniat und Ammoniumsulfouranat zu einigen Alkaloïden* hat A. L. Browner Versuche angestellt. 1 g des Rutheniats oder Perrutheniats bezw. Uranats wurden in 20 cc reiner conc. Schwefelsäure (1,184) aufgelöst; letztere Lösung muss stets frisch bereitet werden. I. Kaliumsulforutheniat: Solanin bleibt anfänglich unverändert, nach und nach tritt eine Rothfärbung ein, welche beim Erwärmen wieder verschwindet. Ononin färbt sich mit dem Reagens sofort rothbraun. Chelidonin wird grün (mit Kaliumsulfoniobat braunroth). Imperatorin giebt eine blaue, rasch in intensives Grün übergehende Farbe. Diese Reaction ist sehr empfindlich, jedoch am besten mit Perrutheniat auszuführen. — II. Ammoniumsulfouranat: Codeïn wird blau nach gelindem Erwärmen. Imperatorin wurde gleichfalls blau, jedoch verschwand die blaue Farbe, besonders beim Erwärmen, sehr schnell wieder. Morphin giebt beim gelinden Erwärmen eine schmutzig grüne Färbung. Chelidonin endlich giebt mit dem Reagens eine allmälig grüne auftretende Farbenreaction. (**75**, 1889. T. XX. p. 390; **92**, 1889. p. 892.)

Die *Löslichkeit einiger Alkaloïde in absolutem Aether* bei 17° C. giebt K. Tamba wie folgt an. In 100 Th. Aether sind löslich: 0,0232 Strychnin, 0,0250 Morphin, 0,5033 Brucin, 0,0070 Atropinsulfat, 0,0013 Strychninnitrat, 0,033 Morphinsulfat, 0,387 Narcotin, 0,0033 Narceïn, 0,5233 Thebaïn, 1,527 Veratrin, 0,510

Digitized by Google

Colchicin. In siedendem Aether ist die Löslichkeit der meisten Alkaloïde grösser, noch grösser in Aetherdämpfen resp. siedendem Aether bei längerer Einwirkung, eine Thatsache, welche für die Bestimmung der Alkaloïde in Extracten von Wichtigkeit ist. (durch **36**, 1889. p. 765; **133**, 1889. p. 711.)

Eine *neue Methode zur Analyse von Alkaloïden* giebt Delèzinier an. Derselbe hat gefunden, dass die Analogie der Reactionen von Alkaloïden in gewissen Fällen nur in Berührung mit Luft stattfindet. Um diese völlig auszuschliessen, hat D. einen complicirten Apparat construirt, der mit Stickstoff gefüllt wird und in dem die Farbenreactionen vorgenommen werden. Ein Anwärmen der Proben ist dadurch ermöglicht, dass ein Platindraht durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. (Bull. soc. chim. 1889. p. 178; **38**, 1889. Rep. p. 78; **36**, 1889. p. 340.)

Phosphormolybdänsäure für die quantitative Analyse der Alkaloïde von Snow. Derselbe veröffentlicht mehrere Versuchsreihen zur Bestimmung verschiedener Alkaloïde, auch volumetrisch. — Der Ref. der Ph. Centralhalle weist darauf hin, dass ältere Autoren (Dragendorff) nur bedingungsweise unter Anbringung von Correctionen brauchbare Resultate erhalten konnten. (Pharm. Era 1888. p. 380; **36**, 1889. p. 14.)

Borsaure Alkaloïdsalze empfehlen Petit und Galezowski als geeignetstes Präparat für Augenwässer, da selbst ein Ueberschuss von Borsäure nicht schädlich sein würde. Zur Darstellung wird das betreffende Alkaloïd (Eserin, Cocaïn, Pilocarpin, Atropin) in einer kleinen Menge Alkohol gelöst, andererseits die doppelte Menge Borsäure ebenfalls in Alkohol gelöst, beide Lösungen gemischt und zur Trockne verdampft. Die so erhaltenen Salze enthalten $^1/_3$ der betreffenden Base und sind leicht löslich in Wasser. (Nouv. remèd. 1889. p. 143; **75**, 1889. T. 19. p. 327; **36**, 1889. p. 318; **19**, 1889. p. 567; **134**, 1889. p. 253; **133**, 1889. p. 296; **116**, 1889. p. 126.)

Platosoverbindungen der Alkaloïde hat Koefoed dargestellt. Die normale Zusammensetzung derartiger Verbindungen ist $(AH)_2 . PtCl_4$, wenn A ein Molekül Alkaloïd vorstellt. Die Morphinverbindung hat die Formel $(C_{17}H_{19}NO_3 . H)_2PtCl_4 + H_2O$ und wird dargestellt, indem eine Lösung von Morphinhydrochlorid mit einer zur vollständigen Ausfällung nicht hinreichenden Menge Natriumplatinchlorür versetzt wird. Mit überschüssigem Natriumplatinchlorür gefällt, hat der Niederschlag eine abweichende Zusammensetzung. Durch die sehr genau stimmenden Analysen der ersteren Verbindung ergiebt sich als Formel des Morphins $C_{17}H_{19}NO_3$; der Platingehalt der Doppelverbindung ist 21,06 %. — Das käufliche Strychnin zeigt sich durch die Darstellung dieser Verbindung als aus mindestens zwei Alkaloïden bestehend. Es fällt zuerst eine Verbindung mit 18,8 %, später eine mit 19,35 % Platin. Dem ersten Werth entspricht das Molekulargewicht 347,59, dem letzteren ein Molekulargewicht 333,18. Der

Digitized by Google

Differenz 14 entspricht CH_2. Die gewöhnliche Formel des Strychnins $C_{21}H_{22}N_2O_2$ giebt das Molekulargewicht 333,31. Man darf also im käuflichen Strychnin ausser dieser Verbindung noch ein Homostrychnin, $C_{22}H_{24}N_2O_2$, annehmen. Auch Brucin besteht aus zwei verschiedenen Alkaloïden, deren Molekulargewichte annähernd 398,24 und 414,85 sind. (**38**, 1889. R. p. 78; **36**, 1889. p. 340.)

Ueber *Alkaloïdbestimmung in Extracten* s. Extracta (Galenische Präparate).

Aconitin in krystallisirter Form hat die Firma H. Trommsdorff-Erfurt zu unwesentlich höherem Preise als für amorphes Aconitin dargestellt. (**36**, 1889. p. 125; **134**, 1889. p. 115.)

Napaconitin. Nach Mandelin ist Japaconitin (aus Aconitum japonicum) mit dem Aconitin aus Aconitum Napellus identisch. J. Williams belegt neuestens das Aconitin aus A. Napellus zur Unterscheidung mit dem Namen Napaconitin. Wenn es nun nach Vorstehendem kaum nöthig erscheint, die beiden Aconitine zu unterscheiden, so ist jedenfalls, die Nothwendigkeit zur Unterscheidung vorausgesetzt, die Benennung sehr unglücklich gewählt, denn Japaconitin und Napaconitin sind nichts weniger als gut zu unterscheiden. (**42**, 1889. p. 699; **36**, 1889. p. 361.)

Anagyrin. Das wirksame Alkaloïd von Anagyris foetida haben E. Hardy und N. Gallois näher untersucht. Zur Darstellung werden die zerstossenen Samen mit kaltem Wasser macerirt, der Auszug mit Bleiacetat ausgefällt und ein Ueberschuss von Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung eingedampft, mit Quecksilberchlorid ausgefällt, der Niederschlag in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung eingeengt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Chloroform extrahirt. Der Chloroformauszug wird mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und durch Verdunstung der Lösungsmittel das Anagyrin-Hydrochlorid in krystallisirtem Zustande erhalten. Das hieraus gewonnene Alkaloïd ist eine amorphe, gelbliche Substanz, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. An der Luft geht es in eine zähe Masse über; mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Das Chlorhydrat $C_{14}H_{18}N_2O_2$, HCl, $4H_2O$ krystallisirt in farblosen, rechtwinkeligen Blättchen, ist leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwerer löslich in Alkohol und nur sehr wenig löslich in Aether. Mit Goldchlorid giebt eine Lösung des Chlorhydrats eine gelbe, zuerst amorphe, aber bald krystallinisch werdende Fällung von $C_{14}H_{18}N_2O_2HClAuCl_3$. Mit Platinchlorid wird das Chloroplatinat $C_{14}H_{18}N_2O_2H_2Cl_2PtCl_4$ in Nadelbüscheln ausgefällt. (**75**, XIX. p. 14; **19**, 1889. p. 240; **134**, 1889. p. 119; **133**, 1889. p. 250; **36**, 1889. p. 200.)

Apomorphin- und Brucin-Reactionen. Apomorphin in verdünnter oxalsaurer oder essigsaurer Lösung giebt nach Ihl sowohl mit Bleisuperoxyd wie mit Manganoxydhydrat intensiv kirschrothe Färbung. Essigsaures Brucin in sehr verdünnter Lösung giebt mit Bleisuperoxyd, nicht aber mit Manganoxydhydrat eine

Digitized by Google

rosarothe Färbung. (**38**, 1889. p. 95; **36**, 1889. p. 475; **92**, 1889. p. 164.)

Ueber *Brucin* s. auch Strychnin.

Arecanuss-Alkaloïde. E. Jahns erhielt drei verschiedene Alkaloïde aus der Arecanuss. Durch kaltes Ausziehen der gepulverten Nüsse mit Kalkmilch, Neutralisation mit Schwefelsäure, Filtration nach erfolgtem Einengen, worauf von Neuem alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgezogen wird, erhält man das vom Verfasser als *Arecolin* bezeichnete Alkaloïd. Aus der mit Schwefelsäure neutralisirten rückständigen Flüssigkeit werden die beiden anderen Alkaloïde durch aufeinander folgende Behandlung mit Silbersulfat, Aetzbaryt und Kohlensäure frei gemacht. Die Lösung der reinen Alkaloïde wird verdampft und der Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol oder Chloroform ausgezogen, wobei das Arecaïn ungelöst bleibt, während das dritte Alkaloïd in Lösung geht. Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, ist eine farblose, ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Es ist flüchtig und destillirbar und bildet leicht lösliche, zum Theil zerfliessliche Salze. Arecolinplatinchlorid, $(C_8H_{13}NO_2 . HCl_2) . PtCl_4$, bildet orangerothe, rhombische Krystalle. Das Arecolin scheint die Wirksamkeit der Betelnüsse gegen den Bandwurm zu bedingen und in dieser Beziehung wie auch in Zusammensetzung und Eigenschaften den Pelletierin der Granatrinde nahe zu stehen. — *Arecaïn*, $C_7H_{11}NN_2 + H_2O$, bildet farblose, luftbeständige Krystalle, ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Säuren giebt es sauer reagirende, leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösliche krystallisirbare Salze. Es steht in seinen Eigenschaften dem Trigonellin nahe und ist wie dieses bei Thierversuchen unwirksam. — Das dritte Alkaloïd der Arecanuss ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform und stark alkalisch reagirend. Wegen Mangel an Material konnte es noch nicht untersucht werden. (**24**, XXI. p. 3404; **134**, 1889. p. 57; **19**, 1889. p. 273; **36**, 1889. p. 123; **133**, 1889. p. 332.)

E. Bombelon spricht sich dagegen aus, dass Jahns das flüssige, dem Nicotin ähnliche Alkaloïd Arecan Bombelon's (s. Jahresber. 1886. p. 246) in Arecolin umgetauft hat. (**134**, 1889. p. 82.)

Arecolin und *Arecaïn* sind von W. Marmé hinsichtlich ihrer *physiologischen Wirkung* neuerdings geprüft worden. Das gut krystallisirende Arecaïn veranlasst bei Pflanzen- und Fleischfressern, denen man es subcutan bis zu 0,5 g einspritzt, keine Vergiftungserscheinungen. Es verhielt sich in allen Versuchen, die an Katzen, Hunden, Kaninchen und Fröschen angestellt wurden, ebenso indifferent wie reines Betaïn, Trigonellin und Cholin, denen es übrigens auch in chemischer Beziehung sich anreiht. Das Arecolin wurde als bromwasserstoffsaures und chlorwasserstoffsaures Salz, jenes zu 0,5 mg bis zu 5 cg, dieses ent-

Digitized by Google

sprechend dem Aequivalent-Gewicht zu 0,4 mg bis zu 4 cg bei den verschiedenen Versuchsthieren geprüft, und zwar theils subcutan, theils intravenös injicirt oder in die Conjunctiva des Auges gebracht. Die Vergiftungserscheinungen, welche an den Thieren beobachtet wurden, stimmen in vielen Beziehungen mit denjenigen überein, die Schmiedeberg bei seinen Muscarin-Untersuchungen beobachtet hat. Sie können, so lange nicht tödtliche Dosen angewendet werden, durch Atropinsulfat neutralisirt werden. Dass das Kauen der Betelnuss mitunter Vergiftungserscheinungen veranlasst, ist bereits von den verschiedensten Seiten bestätigt worden (von Bibra, Flückiger und Honburg u. A.) und muss auf den Gehalt an Arecolin zurückgeführt werden. Die Reindarstellung desselben und die experimentelle Prüfung seiner Wirkung auf Thiere berechtigt nach Marmé dazu, die Arecanuss zu denjenigen pflanzlichen Genussmitteln zu stellen, welche auch als Arzneimittel geschätzt sind, denn es dürfte keinem Zweifel unterliegen, dass das Arecolin-Hydrobromat sowohl wegen seiner Wirkung auf die Darmperistaltik und Entozoën, wie auf den Herzvagus in geeigneter Form und Combination therapeutisch sich verwerthen lässt. (**134**, 1889. p. 97; **36**, 1889. p. 339.)

E. Bombelon theilt mit, dass das Arecolin — von Bombelon bereits früher mit dem Namen Arecan bezeichnet — sich in der Arecanuss in Form des unlöslichen Tannates befindet. (**134**, 1889. p. 122.)

Atropin. Ueber Atropin theilen Gehe & Co. in ihrem Handelsbericht April 1889 unter Anderem Folgendes mit: Als Atropinsulfat kam bisher allgemein ein Salz in den Handel, welches, durch die eine oder andere Methode aus der Belladonnawurzel gewonnen, stets ein Gemisch von sogenanntem leichten und schweren Atropin war. Je nachdem bei der Ausbringung des Alkaloïds ein mehr oder minder grosses Plus von Alkali und eine längere oder kürzere Einwirkungsdauer desselben auf das Rohmaterial stattfand, überwog die labile oder die stabile Form — Hyoscyamin oder Atropin — in dem Gemische, und demzufolge lag der Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes zwischen dem des reinen Atropin-Golddoppelsalzes (136—138° C.) und dem des reinen Hyoscyamin-Golddoppelsalzes (159° C.). Verschiedene Muster, welche von uns nach dieser Richtung untersucht wurden, zeigten einen Schmelzpunkt von 150—153° C. Das freie Alkaloïd hingegen — Atropinum purum — wurde schon, bevor Schmidt die Ueberführung des Hyoscyamins in Atropin (**19**, 226. p. 617 u. 655) durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt lehrte, und bevor die Ergebnisse der Will-Schering-schen Arbeiten bekannt waren, sowohl als „schweres Atropin" — stabile Form mit dem Schmelzpunkte von 115° C. —, wie auch als „leichtes", richtiger naturelles Atropin — labile Form mit dem Schmelzpunkte von 108° C. — gehandelt, weil man bei der Fabrikation leicht das schwere Atropin von dem leichten zu trennen vermochte. Die verschiedenen Pharmakopöen, mit Aus-

Digitized by Google

nahme der jüngst erschienenen japanischen, beschränkten sich stets auf eine allgemeine Charakterisirung des als Atropinsulfat gebräuchlichen Präparates; nach ihnen war und ist das naturelle Atropinsulfat, also ein Gemisch von wechselnden Mengen leichten und schweren Atropins, durchaus probehaltig. Die japanische Pharmakopöe hat mit dieser Ueberlieferung gebrochen und will nur noch das aus dem schweren Atropin hergestellte Sulfat angewendet wissen. Sie giebt zwar keinen Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes an, die Beschreibung desselben, namentlich hinsichtlich des matten Aussehens, lässt jedoch keinen Zweifel zu. Um den verschiedenen Anforderungen gerecht zu werden, haben wir uns entschlossen, von jetzt ab sowohl das „Atropinum purum", als auch das „sulfuricum" in beiden Sorten zu führen, und zwar unter der Bezeichnung „verum" (Schmelzpunkt 114—115° C.) und „naturale" (Schmelzpunkt 106—108° C.). Nach den auf unsere Veranlassung von Christoph an zahlreichen gesunden und kranken Augen angestellten Versuchen besteht ein Unterschied in der Wirkung der beiden Präparate nicht, und es wäre sonach, falls sich nicht noch beim internen Gebrauche Unterschiede in der Wirkung herausstellen, nicht nöthig, durch die Behandlung mit Alkalien oder Erhitzung über den Schmelzpunkt das ursprünglich gewonnene Basengemisch in schweres Atropin überzuführen.

Bezüglich der Frage der *Beziehungen zwischen Atropin und Hyoscyamin* bestand zwischen Ladenburg und Will bisher der Unterschied in der Auffassung, dass Will beide Alkaloïde für desmotrop (tautomer) ansah, während Ladenburg sie als physikalische Isomere betrachtete; so dass also nach seiner Auffassung das inactive Atropin ähnlich wie Traubensäure und Linkweinsäure aus gleichen Molekülen *r*° und *l*° Hyoscyamin bestehend angenommen werden müsste. Seitdem Will mit Bestimmtheit angegeben hatte, dass das reine Atropin eine schwache Linksdrehung zeigt, complicirte sich die Frage noch mehr. Diese Thatsache konnte allerdings auch nach der Ladenburg'schen Auffassung sich erklären lassen, andererseits aber konnte vielleicht umgekehrt eine Rückbildung von Atropin in das linksdrehende Hyoscyamin stattgefunden haben. Diese Frage hat nun Ladenburg zu entscheiden versucht. Er suchte mit allen zu Gebote stehenden Hülfsmitteln, z. B. durch Aussäen von Pilzculturen in Atropin, ein Mittel, welches beim Coniin bekanntlich zum Ziele geführt hatte, die Spaltung des Atropins in *r*° und *l*°-Hyoscyamin zu bewirken. Aber es erwies sich Alles vergeblich, ein glatter Uebergang konnte nicht erreicht werden. Allerdings wurde beobachtet, dass bei mehrmaligem Umkrystallisiren von Atropingolddoppelsalz der Schmelzpunkt desselben stieg und sich demjenigen des Hyoscyamindoppelsalzes nähert. Die daraus isolirte Base erwies sich als Hyoscyamin, indessen war ihre Menge zu gering, um eine Ueberführung von Atropin in Hyoscyamin behaupten zu können, da es ja nicht

Digitized by Google

unmöglich ist, dass das benutzte Atropin an und für sich schon Hyoscyamin enthielt. So lassen sich denn die jetzt schwebenden Fragen dahin zusammenfassen: 1. Ist Atropin optisch inactiv oder nicht; und existirt blos ein Atropin oder giebt es Modificationen desselben? 2. Ist Atropin tautomer oder physikalisch isomer mit Atropin? 3. Ist eine Rückbildung von Atropin in Hyoscyamin (die Richtigkeit der Ladenburg'schen Ansicht vorausgesetzt) möglich und wie? (**24**, 1888. p. 3068; **134**, 1889. p. 4.)

Durch *umfassende Versuche mit Belladonnawurzeln* jeden Alters hat E. Schmidt festgestellt, dass das Alter, d. h. die Zeit des Lagerns keinen Einfluss auf die Alkaloïde hat; in ausgewachsenen Wurzeln war auch nach jahrelangem Lagern kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin nachzuweisen; dagegen fand er, dass das Wachsthumsstadium den Alkaloïdgehalt beeinflusste, denn in jungen einjährigen Wurzeln fand sich stets neben Hyoscyamin auch freies Atropin. S. fand in Scopolia tropoides Hyoscyamin und Hyoscin. Solanum nigrum, Kartoffelkraut, Lyconum enthalten nur sehr wenige mydriatisch wirkende Stoffe.

Einen neuen mydriatisch wirkenden Körper isolirte er aus einem syrupartigen Rückstand der Atropinfabrikation, welcher ihm von der Firma Gehe & Co.-Dresden zugesandt war. Nach der Analyse konnte der krystallinische Körper als Isatropin angesehen werden, aber die krystallographische Bestimmung zeigte, dass der gefundene Körper nicht die gleiche Krystallform besass, wie Isatropin. Isatropin krystallisirt rhombisch, während das neue Tropin dem triklinischen System angehört. Dieses neue Tropin wurde von Schmidt mit dem Namen *„Metatropin“* belegt.

Atropin und Hyoscyamin unterscheiden sich durch die Gestalt ihrer Goldsalze, ein Merkmal, welches aber, um richtig beurtheilt zu werden, eine eingehende Kenntniss der Krystalle voraussetzt. Atropin ist optisch inactiv; Hyoscyamin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; Atropin bildet ungestaltete Bröckchen, während Hyoscyamin krystallinisch ist. Diese Eigenschaften werden alle nicht hinreichen, um dem praktischen Apotheker Mittel zur Prüfung neuer Präparate an die Hand zu geben. Am besten geeignet, die Reinheit des Atropinsulfats zu bestimmen, ist die Bestimmung des Schmelzpunktes, denn reines Atropin schmilzt bei 183°, während ein Gehalt an Hyoscyaminsulfat ein Steigen des Schmelzpunktes verursacht, denn der Schmelzpunkt des reinen Hyoscyamins liegt über 200°. Eine Lösung von Hyoscyamin enthaltendem Atropinsulfat enthielt nach längerem Stehen nur noch Atropinsulfat; nach dem langsamen, freiwilligen Verdunsten solcher Lösung und Wiederauflösen des Rückstandes war diese Lösung optisch inactiv; durch dreimaliges Eindampfen im Wasserbade war dasselbe nicht zu erzielen. Die Untersuchung auf Reinheit des Atropins, d. h. zu erfahren, ob Atropin hyoscyaminfrei ist, hat bis zur Stunde noch keinen Zweck, da im Handel nur hyoscyaminhaltiges Atropin vorkommt, alle

Digitized by Google

physiologischen Versuche bisher mit hyoscyaminhaltigem Atropin ausgeführt wurden und man noch gar nicht weiss, ob Atropin oder Hyoscyamin der eigentlich wirksame Körper ist. Umgekehrt hat es bis jetzt aber auch noch kein reines, d. h. atropinfreies Hyoscyamin im Handel gegeben. (**134**, 1889. p. 583; **36**, 1889. p. 590; **101**, 1889. p. 259; **124**, 1889. p. 501; **133**, 1889. p. 683.)

Tropasäure und Atropine. A. Ladenburg und Hundt haben aus dem tropasauren Chinin die Tropasäure und zwar eine rechts- und linksdrehende Modification abgeschieden. Die Rechtstropasäure schmilzt bei 127—128° und zeigt ein Drehungsvermögen von 71,4° nach rechts. Die Linkstropasäure zeigt einen Schmelzpunkt von 123° und eine Linksdrehung von 65,15°. Durch Einwirkung von Rechtstropasäure auf Tropin haben Verf. ein Rechtsatropin erhalten, welches bei 110—111° schmilzt und in alkoholischer Lösung eine Rechtsdrehung von + 10° zeigt. Das Golddoppelsalz des Rechtsatropins bildet gelbe, glanzlose Krystalle, welche bei 146—147° schmelzen, während das Goldsalz des inactiven Atropins bei 134° schmilzt. Ebenso wurde aus der Linkstropasäure mit Tropin ein linksdrehendes Atropin erhalten, welches bei 111° schmilzt, dessen Goldsalz glänzende Krystallschuppen bildet, welche bei 146° schmelzen. In ihrem Aeussern gleichen sie dem Goldchlorid des Hyoscyamins, welches aber bei 159° schmilzt. Ladenburg hofft jetzt auch noch das Tropin in eine links- und eine rechtsdrehende Modification scheiden zu können, um dann aus der linksdrehenden Tropasäure und dem linksdrehenden Tropin zu der Synthese des Hyoscyamins zu kommen. (**24**, 1889. p. 2590; **134**, 1889. p. 788; **133**, 1889. p. 806.)

Das von Sanson aus Hafer isolirte Alkaloïd Avenin existirt nach Wrempelmayer nicht. (Landw. Versuchsstation. 36, 299.)

Ueber *Berberisalkaloïde* machte E. Schmidt folgende Mittheilungen: Berberin kommt in allen Berberisarten vor, hauptsächlich aber in Berberis vulgaris, Hydrastin in Hydrastis canadensis, Oxyacanthin in der Rinde von Berberis vulgaris, Berbamin (isomer mit Oxyacanthin) in Berberis Aquifolium, welche Berberisart ausserdem noch Berberin, Oxyacanthin und Phytosterin enthält. Dem *Berbamin* und *Oxyacanthin* giebt Schmidt nach den Analysen der Platin- und Goldsalze, sowie der Sulfate die Formel $C_{18}H_{19}NO_3$, während Hesse 19 Kohlenstoff fand. —

Das frühere Verfahren der *Reindarstellung des Berberins* (Zerlegung des Sulfats in wässeriger Lösung durch Barytwasser, Entfernen des Barytüberschusses durch Kohlensäure, Eindampfen im Vacuum und Umkrystallisiren) hat Schmidt aufgegeben und verfährt derselbe jetzt nach folgender neuen Methode: Ein beliebiges Berberinsalz wird in Wasser gelöst und (unreines) Aceton sowie Natronlauge zugesetzt, hierauf nach dem Erkalten das ausgeschiedene Aceton-Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + C_3H_6O$, gesammelt und gewaschen. Das Aceton-Berberin wird durch Kochen mit ver-

Digitized by Google

dünnter Säure gespalten und das Berberin auf diesem Wege in Gestalt reiner Salze chemisch rein erhalten. Um aus Aceton-Berberin freies Berberin darzustellen, wird dasselbe längere Zeit mit Chloroform und Alkohol gekocht, die Lösungsmittel werden dann zum grossen Theil abdestillirt und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt. Das aus dem Aceton-Berberin hergestellte reine Präparat zeigt in mancher Beziehung ein anderes Verhalten als das früher aus dem Berberinsulfat hergestellte Berberin. Während das nach dem früheren Verfahren aus Berberinsulfat hergestellte Berberin seine 6 Moleküle Krystallwasser bei 100° völlig abgiebt, giebt das aus der Acetonverbindung abgeschiedene Berberin von den 6 Molekülen Krystallwasser bei 100° deren nur 4 ab. Das erstere zieht mit Begierde Kohlensäure aus der Luft an und bildet damit ein saures Carbonat; das letztere zieht keine Kohlensäure an. Schmidt erklärt dieses verschiedene Verhalten durch eine grössere Dichtigkeit der Krystalle des aus der Acetonverbindung abgeschiedenen Berberins. —

Wird die Methylammoniumverbindung des Hydroberberins im Wasserstoffstrom erhitzt, so erhält man einen anderen Körper, der anderen Schmelzpunkt besitzt und keine Kohlensäure anzieht. Bei weiterem Methyliren erhält man das ursprüngliche methylirte Hydroberberin wieder. —

Schmidt berichtet über einige weitere Punkte, in denen sich das *Hydrastin* von dem Narcotin, das als methoxylirtes Hydrastin, $C_{21}H_{20}(CH_3O)NO_6$, aufzufassen ist, unterscheidet. Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, wurde in taubeneigrossen Krystallen erhalten. Bei der Oxydation des Hydrastins entstehen Opiansäure und Hydrastinin, letzteres enthält kein Methoxyl. Hydrastin in alkoholischer Lösung liefert mit Jod: Opiansäure und Jodhydrastonin, $C_{10}H_{10}NO_2J$; die aus dieser Verbindung dargestellte Ammoniumbase spaltet beim Kochen nichts ab, während die entsprechende Narcotinverbindung dabei Formaldehyd abspaltet. Acetylchlorid giebt mit Hydrastin eine grüne, nicht basische Verbindung $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)NO_6$, welche auf das Vorhandensein einer Aldehydgruppe im Hydrastin hinweist. Narcotin giebt bei gleicher Behandlung kein Condensationsproduct. Hydrastin addirt leicht Jodalkyle, bei der Zersetzung durch Kalilauge wird ein gelbgrün gefärbtes fluorescirendes Oel abgeschieden, das aus Essigäther gut krystallisirt; dieser Körper enthält kein Jod mehr und besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}(CH_3)NO_6$. Jodalkyle wirken von Neuem addirend auf diese alkylirten Hydrastine ein. (**36**, 1889. p. 589; **134**, 1889. p. 582; **101**, 1889. p. 258; **124**, 1889. p. 500; **133**, 1889. p. 667.)

Ueber *Berberin und Hydroberberin* veröffentlichte H. Schreiber, in Anschluss an die Untersuchungen von E. Schmidt und C. Schilbach (Jahresber. 1887. p. 374) umfassende Untersuchungen, welche ergaben: 1. dass das reine Berberin auf verschiedene Weise erhalten werden kann; 2. dasselbe mit $6H_2O$ krystallisirt; 3. mit Leichtigkeit ein $5H_2O$ enthaltendes saures Carbonat bildet,

Digitized by Google

welches im Wasserstoffstrome bei 100° in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird. Das frisch gefällte Berberin giebt 4. nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei Molekülen Chloroform eine wohlcharakterisirte Verbindung und 5. ebenso mit Aceton und 6. mit Alkohol, wahrscheinlich je zwei Additionsproducte. 7. Mit Schwefelwasserstoff bildet die reine Base anscheinend ein Tetrasulfid. 8. Das Berberin ist eine tertiäre Aminbase, dasselbe giebt 9. mit Brom in der Kälte das Hydrobromid eines Dibromberberins, welches sich leicht in das Berberinhydrobromid verwandelt. 10. Durch schweflige Säure lässt sich aus dem Berberin kein hydrochinonartiger Körper gewinnen. 11. Die Reduction des Berberins zu Hydroberberin verläuft nicht glatt in der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen. 12. Das Hydroberberin verhält sich zum Berberin nicht wie Chinolin zu Tetrahydrochinolin. 13. Dasselbe giebt als tertiäre Base mit Alkyljodiden Additionsproducte. Die aus diesen gebildeten Ammoniumbasen sind leicht zersetzliche Körper. 14. Das Hydroberberin enthält keine Hydroxylgruppen, deren Wasserstoff gegen Säureradikale ersetzt werden kann, wohl aber, ebenso wie das Berberin, 2 Methoxylgruppen. 15. Ebensowenig ist es im Stande, mit Chloroform, Aceton, Alkohol, Schwefelwasserstoff Additionsproducte zu liefern. 16. Weder das Berberin noch das Hydroberberin ist optisch activ. (Inaug.-Dissert., Marburg, Februar 1888; **19**, 1889. p. 82.)

Chemische Untersuchungen über Berberin und eine grössere Anzahl seiner Salze hat W. H. Perkin in besonderer Berücksichtigung auf Wassergehalt und Schmelzpunkte angestellt. (**91**, 1888; durch **36**, 1889. p. 156.)

Chelidoniumbasen. Ausser den bisher bekannten Chelidoniumbasen: Chelidonin ($C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$) und Chelerythrin, sind in Chelidonium noch mehrere Alkaloïde enthalten. E. Schmidt isolirte aus von Merck-Darmstadt erhaltenem Rohalkaloïd drei weitere Basen: α- und β-Homo-Chelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, welche grosse Krystalle bilden und je 2 Methoxyle enthalten; das dritte ist ein überhaupt in Papaveraceen sehr verbreitetes, mit dem Protopin übereinstimmendes Alkaloïd, das 20 oder 21 Atome Kohlenstoff im Molekül enthält. Dasselbe ist auch in Sanguinaria Canadensis neben verschiedenen anderen Alkaloïden, ferner in Styllophoron, Eschscholtzia Californica (in dieser Pflanze bisher als Morphin angesehen) enthalten. Ueberhaupt besitzen die Chelidoniumbasen Morphin ähnliche Wirkung. — Das Styllophorin der Wurzel von Styllophoron Siphyllum ist identisch mit Chelidonin. Letzteres enthält keine Methoxylgruppe. (**36**, 1889. p. 590; **134**, 1889. p. 582; **101**, 1889. p. 259; **124**, 1889. p. 501; **133**, 1889. p. 682.)

Chinaalkaloïde. Zur Frage der *Constitution der Chinaalkaloïde* lieferten Zd. H. Skraup, H. Schniderschitz und J. Würstl werthvolle Beiträge. Als Oxydationsproducte des Cinchonins und Chinins hatten dieselben Cinchoninsäure bezw. Chininsäure, sonst aber die nämlichen Spaltungsproducte, nämlich

Digitized by Google

Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ und Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$ dargestellt, so dass beide Basen in ihrer Constitution nur wenig von einander abweichen können. Bei der Oxydation des Chinidins entsteht Cincholoiponsäure, Chininsäure und Cincholoipon, welches letztere mit dem aus Cinchonin erhaltenen völlig übereinstimmt. Bei der Oxydation des Cinchonidins entsteht Cincholoiponsäure und Cincholoipon. Somit geht auch die „zweite Hälfte" des Cinchonidins, gerade so wie jene von Cinchonin, Chinin und Chinidin bei der Oxydation in Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ über und dieses Spaltungsproduct der vier genannten Alkaloïde hat unter allen Umständen auch die nämlichen optischen Eigenschaften. Chinicin gab bei der Oxydation Chininsäure, Cincholoiponsäure und Cincholoipon. Es sind somit auch die Zerfallsproducte des Chinicins chemisch und physikalisch vollständig identisch mit jenen des Chinins und Chinidins. Bei Cinchonicin tritt ebenfalls Cincholoiponsäure und wahrscheinlich auch Cincholoipon auf. — Aus den bis jetzt gemachten Erfahrungen ergiebt sich, dass nicht nur die vier natürlichen Chinaalkaloïde Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sondern auch ihre amorphen Umlagerungsproducte Chinicin und Cinchonicin in ihrer Constitution so ähnlich sind, dass die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte keine anderen Differenzen aufdecken konnte, als solche schon aus der empirischen Formel hervorgehen. Alle sechs Basen enthalten einen und denselben Rest, der bei der Oxydation als Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$, abgespalten wird. Chinin, Chinidin und Chinicin sind aller Wahrscheinlichkeit nach strukturidentisch und stereochemisch isomer, ebenso Cinchonin, Cinchonidin und Cinchonicin. (**84**, 1889. p. 39, 51, 65, 220; **134**, 1889. p. 235 u. 549; **19**, 1889. p. 464 u. 850; **133**, 1889. p. 587; **124**, 1889. p. 316 u. 317.)

Einige *neue Verbindungen der Chinaalkaloïde* hat O. Hesse dargestellt. Das neutrale Chininsulfat und andere linksdrehende Chinaalkaloïde verbinden sich bekanntlich mit der Carbolsäure zu Doppelverbindungen, in welchen 1 Mol. Constitutionswasser der Schwefelsäure durch 1 Mol. Carbolsäure ersetzt erscheint: Chininphenolsulfat $= (C_{20}H_{24}N_2O_2)_2\ SO_3 . C_6H_6O + 2H_2O$ (nicht 7 Mol. Wasser, wie Cotton angiebt). Die Verbindungen des Chininsulfats mit mehrsäurigen Phenolen, welche Hlasiwetz und Molin darstellten, leiten sich vom Chininbisulfat ab. Verf. ist es nun gelungen, auch mit Carbolsäure analoge Verbindungen zu erhalten, wenn zu einer wässerigen heissen Lösung von Bisulfat eine äquivalente Menge Carbolsäure gebracht wird. Beim Erkalten scheidet sich zunächst eine ölige Masse ab, über welcher sich allmälig weisse zarte Nadeln $(C_{20}H_{24}N_2O_2,\ SO_3 . C_6H_6O + 3H_2O$ bilden. Diese Verbindung ist allerdings nicht sehr beständig, denn wird dieselbe in heissem Wasser gelöst, so krystallisirt dann beim Erkalten das neutrale Salz von der angegebenen Zusammensetzung aus. Nach Vereinigung äquivalenter Mengen wässeriger Chininbisulfat- und Resorcinlösung in der Wärme krystallisirt beim Erkalten das saure Chininresorcinsulfat in weissen warzenförmigen Aggre-

Digitized by Google

gaten aus; wird diese Verbindung ($C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_3 . C_6H_6O_2 + 1^1/_2 H_2O$) in heissem Wasser gelöst, so krystallisirt nicht, wie nach Malin zu erwarten, aus der erkaltenden Lösung die angewandte Substanz, sondern das neutrale Salz, farblose sternförmig gruppirte Nadeln bildend. In ähnlicher Weise scheinen sich alle Verbindungen von Phenolen mit Chinin-, Hydrochinin-, Cinchonidin- und Hydrocinchonidinsulfat zu verhalten. So giebt das saure Chininhydrochinonsulfat, welches in sattgelben schönen Nadeln krystallisirt, beim Auflösen in heissem Wasser eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten das neutrale Salz in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Neutrales Chininorcinsulfat farblose Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; neutrales Chininbrenzcatechinsulfat, farblose Nadeln, deren wässerige Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwarzgrün färbt, neutrales Cinchonidinresorcinsulfat, lange farblose Nadeln, in kaltem Wasser, namentlich aber in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; neutrales Cinchonidinhydrochinonsulfat, lange Nadeln, ebenfalls ziemlich löslich in kaltem, besonders in heissem Wasser; ferner Chininresorcinchlorhydrat, Chininhydrochinonchlorhydrat und Chininbrenzcatechinchlorhydrat, sämmtlich nach der Formel $(C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl)_2 . C_6H_6O_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt, sowie Chininpyrogallolchlorhydrat ($C_{20}H_{24}N_2O_2$, $HCl)_2 . C_6H_6O_3 + 2H_2O$. Diese Chlorhydrate krystallisiren in farblosen Nadeln; jedoch färben sich die Brenzcatechin- und Pyrogallolverbindung sehr bald bräunlich. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Lösung der Resorcinverbindung violett, der Hydrochinonverbindung gelb, der Brenzcatechinverbindung schwarzgrün, der Pyrogallolverbindung schwarzblau. Werden die letzteren beiden Verbindungen dem menschlichen Körper zugeführt, so lässt sich bald im Harn Brenzcatechin resp. Pyrogallol mittelst Eisenchlorid nachweisen. Werden diese Verbindungen mit überschüssiger Salzsäure vermischt, so lässt sich das betreffende Phenol mit Aether ausschütteln. Auffallend ist, dass Chininsulfat mit Eugenol und Thymol keine Verbindung eingeht. — Das neutrale Chininhydrochinonsulfat und das Chininhydrochinonchlorhydrat haben sich als vorzügliche Fiebermittel erwiesen. (**134**, 1889. p. 191; **133**, 1889. p. 262.)

Ueber die *Löslichkeit der Chinabasen in Xylol* von Swaving und Hilger. In kaltem Xylol sind alle ziemlich unlöslich, in heissem ist Chinidin und Cinchonidin leicht löslich, Chinin und Cinchonin schwerer löslich. (durch **36**, 1889. p. 750; **133**, 1889. p. 679.)

Die *Wirkungswerthe der Chinabasen gegen Mayer's Reagens* sind nach Swaving und Hilger folgende: 1 cc des Reagens entspricht 0,0106 Chinin, 0,0092 Chinidin, 0,0079 Cinchonin und 0,0091 Cinchonidin. (**36**, 1889. p. 750; **133**, 1889. p. 679.)

Die *Löslichkeit der Chininsalze in Wasser* wird nach Triulzi durch Zusatz von Antipyrin wesentlich erhöht. (durch **36**, 1889. p. 285; **101**, 1889. p. 173.)

Digitized by Google

Diese Angabe wird von G. Greuel bestätigt; jedoch ist das in Lösung befindliche Chinin chemisch verändert, welcher Thatsache bei derartigen Verordnungen jedenfalls Rechnung zu tragen ist. (**14**, 1889. p. 1356.)

Zur *Prüfung der Chininsalze nach Kerner's Vorschrift* müssen nach Ruddiman, um genau nach dieser Methode und für alle Chininsalze unter gleichen Bedingungen die Probe vorzunehmen, auf 1 Theil des freien Chinins 11,7 Theile Wasser, auf 1 Theil Disulfat 8,07, auf 1 Theil Chlorid 10,895, auf 1 Theil Bromid 10,2, auf 1 Theil getrocknetes Sulfat 10,144 Theile Wasser verwendet werden. Für richtiger hält es R., 1,0 g Chininsulfat mit 30 cc Wasser bei 100° zu behandeln; die in diesen Fällen verbrauchte Menge Ammoniak verhält sich zu der bei Kerner's Methode nöthigen wie 5,26:5. (**32**, 1888. p. 1595; **36**, 1889. p. 155.)

Chininarseniat des Handels hat nach Champigny und Choay eine sehr wechselnde Zusammensetzung. Der Gehalt schwankte zwischen 58—70 % Chinin, 21,8—35,7 % Arsensäure und 2,5—9,9 % Wasser. Verfasser versuchten verschiedene Chininarseniate von constanter Zusammensetzung darzustellen und erhielten schliesslich ein Chininarseniat mit einem immer constant bleibenden Chiningehalt von 66 % nach folgender Vorschrift: 1 Aequivalent Chinin hydrochloricum und 1 Aequivalent Kaliumarseniat KH_2AsO_4 werden jedes für sich in der nöthigen Menge destillirtem Wasser aufgelöst, beide Lösungen gemischt und einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen, an der Luft getrocknet und einmal aus siedendem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. (**75**, XX. 1889. p. 99; **19**, 1889. p. 955; **14**, 1889. p. 895; **92**, 1889. p. 747; **133**, 1889. p. 553.)

Chininhydrochlorid. Nach einem englischen Patent zur *Darstellung* von Chininhydrochlorid wird Chininsulfat mit Kochsalz und Alkohol in einem geschlossenen Behälter 10 Minuten gekocht. Das gebildete Natriumsulfat und das überschüssige Kochsalz werden nach dem Erkalten des Reactionsgemisches entfernt und durch Einengen des Filtrats Chininhydrochlorid gewonnen. (durch **36**, 1889. p. 696.)

Neutrales, in 4 Th. Wasser lösliches *Chininlactat* stellt Vigier nach folgender Vorschrift her: Es werden 21,65 g Chininsulfat in 400,0 g Wasser und 2,5 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit ungefähr 20,0 g Ammoniakflüssigkeit gefällt, der Niederschlag gewaschen, mit 5,0 g Milchsäure und 100,0 g 80° warmen Wassers versetzt und auf dem Dampfbad auf 100,0 g abgedampft. Nach dem Erkalten wird filtrirt und die Flüssigkeit in einer mit Paraffinstöpsel versehenen Flasche aufbewahrt; die Flüssigkeit ist gut haltbar. 1,0 g der Lösung enthält 0,2 g Chininlactat. Wird die Lösung zur Trockne verdampft, so ist der Rückstand erst in 10 Theilen Wasser löslich. (**75**, 1889. T. 19. p. 355; **36**, 1889. p. 318.)

Digitized by Google

Ueber einen *systematischen Gang zur Prüfung des Chininsulfats und Chininhydrochlorids* nach C. Helbig siehe Jahresber. 1888. p. 343; auch **125**, 1889. p. 120; **36**, 1889. p. 316; **51**, 1889. p. 205.

J. E. de Vrij gab seiner *Chromatprobe* zur Prüfung der Reinheit der Chininsalze folgende endgültige Fassung: 2 g des zu untersuchenden Chininsalzes (Sulfat etc.) werden in 80 cc kochendem Wasser gelöst und zu der klaren heissen Lösung eine solche von 0,55 g K_2CrO_4 zugefügt. Nachdem bis auf 15 ° C. oder darunter abgekühlt ist, wird das ausgeschiedene Chininchromat auf einem Filter gesammelt, die Mutterlauge möglichst durch Klopfen entfernt und die Krystalle mit kleinen Mengen Wassers gewaschen, so dass die Mutterlauge mit Waschwasser zusammen 80 cc beträgt. Fügt man jetzt zu letzterer Flüssigkeit einige Tropfen Natronlauge (NaOH), so dass Phtaleïnpapier deutliche alkalische Reaction anzeigt, so tritt bei Anwesenheit von Nebenalkaloïden Trübung bis Niederschlag auf und zwar bereits in der Kälte, wenn davon viel vorhanden ist. Beträgt z. B. der Gehalt an Nebenalkaloïden nicht mehr als 2 %, so tritt erst beim Erwärmen auf 60 ° Trübung ein. — De Vrij bemerkt hierzu noch, dass die Chromatprobe mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung des Chinins benutzt werden kann, wenn man dabei die geringe Löslichkeit in Betracht zieht und die kleine Menge in der Mutterlauge gelösten Chininchromats in Rechnung bringt. Nähere Versuche in dieser Richtung sind jedoch in der Arbeit nicht mitgetheilt. Die Chromatprobe wurde von E. Schmidt (Marburg) gleichfalls geprüft, der darüber mittheilte, dass dieselbe sehr einfach ist und ihrer allgemeinen Einführung nichts im Wege steht, vorausgesetzt, dass die Empfindlichkeit wirklich so gross ist, wie dieselbe von de Vrij angegeben wird. Es ist dabei jedoch immer nöthig, die unmittelbar nach Zufügen der Sodalösung entstehende Trübung als Beweis für den Gehalt an Nebenalkaloïden anzusehen, da sich bei einer Probe mit reinem Chininsulfat nach 24 Stunden auch weisse Flocken ausschieden (auch von de Vrij beobachtet). Bleibt bei der Chromatprobe auch nach Zusatz der Sodalösung die auf 80 ° C. erwärmte Flüssigkeit klar, so kann man sicher sein, dass das untersuchte Chinin weniger als 1 % der gewöhnlich vorkommenden Nebenalkaloïde enthält. Von letzteren ist es beinahe ausschliesslich das Chinchonidin, welches in mehr oder weniger grossen Mengen in den Chininsulfaten des Handels vorkommt und die 8—10 % und mehr davon enthalten. (**88a**, 1889. p. 76; **134**, 1889. p. 176 u. 238; **36**, 1889. p. 291; **133**, 1889. p. 363.)

Ueber *Oxydationsproducte des Chinoïdins* berichtete H. Strache. (**92**, 1889. p. 745.)

Cocabasen. Ueber Cocabasen sind im Jahre 1889 zahlreiche Arbeiten erschienen, deren eingehendere Besprechung hier folgt. Während C. Liebermann und Giesel die theilweise *Synthese des Cocaïns* dadurch ausführten, dass sie Ecgonin in Benzoyl-

Digitized by Google

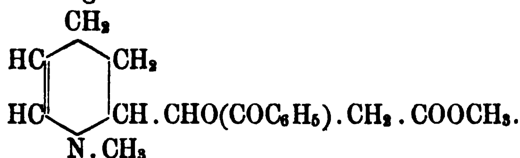
ecgonin und dieses in den zugehörigen Methyläther (das Cocaïn) verwandelten, hat Alfred Einhorn in Gemeinschaft mit Otto Klein den umgekehrten Weg eingeschlagen, d. h. er verwandelt zunächst das Ecgonin in den Ecgoninmethyläther und diesen alsdann in Benzoylecgoninmethyläther, d. i. Cocaïn. Das Verfahren wird seit längerer Zeit schon in der Fabrik von C. F. Boehringer in Mannheim praktisch ausgeführt und gestattet ebenso wie das Liebermann-Giesel'sche, an Stelle des Benzoësäurerestes andere Säureradikale und an Stelle der Methylgruppe andere Alkoholreste einzuführen. Es besteht in Kürze darin, dass Ecgonin in der Lösung des betreffenden Alkohols durch Salzsäure zunächst ätherificirt und der gebildete Ecgoninäther alsdann durch Erhitzen mit dem betreffenden Säurechlorid in die entsprechende Cocaïnverbindung übergeführt wird. So entsteht aus Ecgonin + Methylalkohol + HCl = Ecgoninmethyläther und aus Ecgoninmethyläther + Benzoylchlorid = Benzoylecgoninmethyläther d. i. Cocaïn. Die Verfasser beschreiben folgende Verbindungen: Salzsaurer Ecgoninmethyläther, Schmelzpunkt 212°. Isovalerylecgoninmethyläther entsteht durch Erwärmen von salzsaurem Ecgoninmethyläther mit Isovalerylchlorid auf dem Wasserbade. Derselbe stellt bis jetzt eine ölige Masse dar, deren Salze gut krystallisiren. Phenylacetylecgoninmethyläther aus salzsaurem Ecgoninmethyläther und Phenylessigsäurechlorid, ein Oel, welches gleichfalls gut krystallisirende Salze giebt. o-Phtalyldiecgonindimethyläther entsteht aus salzsaurem Ecgoninmethyläther und o-Phtalylchlorid als ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Hinsichtlich des physiologischen Verhaltens der beschriebenen Verbindungen wird mitgetheilt, dass der o-Phtalyldiecgonindimethyläther ähnliche Wirkungen wie das Cocaïn zeigt. (**24**, 1888. p. 2335; **134**, 1889. p. 88.)

Das von Liebermann und Giesel beobachtete Verhalten der Nebenalkaloïde des Cocaïns, Spaltung derselben beim Kochen mit Salzsäure in Ecgonin und die betreffenden Säuren, war nach Mittheilungen von Einhorn der Technik bereits vorher bekannt, wurde aber geheim gehalten. Aus dem Rückstand einer so behandelten Alkaloïdlösung, welcher nach Entfernung des Alkohols und Aethers, die zur Ausscheidung des Ecgonins als salzsaures Salz zugesetzt wurden, und nach Absaugen des auskrystallisirten Ecgoninchlorhydrats als syrupöse Masse zurückblieb, erhielt Verfasser ein in glänzenden weissen, bei 220,5° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes Alkaloïd neben grossen Mengen Anhydroecgonin. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{26}H_{32}N_3ClO$, so dass die neue Verbindung wohl als der chlorhaltige Abkömmling eines Alkaloïds anzusprechen ist, welches, wie das bisher nur sehr selten constatirt worden ist, 3 Stickstoffatome enthält. Die chlorhaltige Verbindung enthält das Chlor sehr fest gebunden und wird selbst beim Erwärmen mit einer Silbernitratlösung nicht verändert. Mit den Halogenwasserstoffsäuren bildet sie Salze, von denen das bromwasserstoffsaure Salz $C_{26}H_{32}N_3ClO.3HBr$ aus

Digitized by Google

Methylalkohol in weissen, sternförmig gruppirten Prismen krystallisirt. Es schmeckt intensiv bitter. — Des weiteren hat Einhorn seine Untersuchungen über das Ecgonin fortgesetzt. Aus Anhydroecgonin erhielt er durch Erhitzen mit Salzsäure auf 270° neben Kohlenwasserstoffen, Chlormethyl, Ammoniak und Methylamin zwei mit Wasserdämpfen flüchtige basische Verbindungen, welche bei der Destillation über Zinkstaub pyridinartige Basen ergeben, wodurch die Voraussetzung, das Cocaïn sei ein Pyridinderivat, befestigt wird. (**24**, 1889. p. 399; **19**, 1889. p. 370; **134**, 1889. p. 235.)

Bezüglich der *Constitution des Cocaïns* liegt eine weitere wichtige Arbeit von A. Einhorn vor. Derselbe hatte schon früher gezeigt, dass bei der Oxydation des Cocaïns mit Kaliumpermanganat in der Wärme Bernsteinsäure gebildet wird. Hierbei entstehen intermediär stickstoffhaltige Oxydationsproducte, welche sich, wie Verfasser gefunden hat, unter bestimmten Bedingungen isoliren lassen. So erhielt er die Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_5H_7N(CH_3).CHO(CO.C_6H_5).COOH$, welche in grossen Prismen krystallisirt und bei 230° schmilzt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° wurde die Benzoylgruppe als Benzoësäure abgespalten unter Bildung von Cocayloxyessigsäure $C_5H_7N(CH_3)CH(OH).COOH$, welche in Wasser äusserst leicht löslich ist, in langen Nadeln krystallisirt und bei 233° schmilzt. – Die Gruppe $C_5H_7N(CH_3)$ nennt Verfasser Cocayl. — Diese Cocayloxyessigsäure wurde auch durch Oxydation des Ecgonins erhalten. Die aus den Spaltungsproducten des Cocaïns isolirte stickstoffhaltige Säure bestätigt, dass dieses Alkaloïd die Gruppe $CHO(COC_6H_5).CH_2.COOCH_3$ enthält. Verfasser hält das Cocaïn für ein Pyridinderivat; hierfür spricht auch der Umstand, dass es Alkylhaloïde addirt. So entsteht Cocaïnjodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$ beim Erhitzen der Componenten auf 100° im geschlossenen Rohre. Es liesse sich dann für das Cocaïn folgende Constitutionsformel aufstellen:



(**24**, 1889. 3029; **19**, 1889. p. 80; **134**, 1889. p. 4.)

Die Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_5H_7N(CH_3).C(OH)(COC_6H_5).COOH$ lässt sich nach Einhorn leicht in entsprechende Ester überführen, wenn man in ihre alkoholischen Lösungen trocknes Salzsäuregas einleitet. Die so entstehenden Ester sind eine Reihe von neuen Alkaloïden, welche niedere Homologe der Ester der Cocaïnreihe darstellen. Cocaylbenzoyloxyessigsäuremethylester ist das nächstniedere (metamere) Homologe des Cocaïns selbst, bildet ein farbloses Oel, dessen jodwasserstoffsaures Salz durch Unlöslichkeit ausgezeichnet ist. Cocaylbenzoyloxyessigsäureäthylester

ein Metameres des Cocaïns, ein farbloses, klares Oel. Das Chlorhydrat ist leicht löslich, das Jodhydrat ebenfalls schwer löslich. Cocaylbenzoyloxyessigsäurepropylester feine Nadeln, welche bei 56—58° schmelzen. In Wasser unlöslich, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Salze krystallisiren gut. (d. **134**, 1889. p. 151.)

Die von Einhorn vorläufig aufgestellte *Constitutionsformel* für das Cocaïn kann als ungefähr den Thatsachen entsprechend angesehen werden in der Voraussetzung, dass das Cocaïn bezw. Ecgonin ein Pyridinderivat ist. Diese Annahme wurde späterhin experimentell bewiesen. C. Stöhr hat nämlich durch Destillation von Ecgonin mit Zinkstaub und Kalk neben Methylamin und Ammoncarbonat eine Pyridinbase erhalten, welche sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem α-Aethylpyridin, welches nach Ladenburg's Untersuchungen auch dem Tropin zu Grunde liegt. (**24**, 1889. p. 1126.)

Zu den gleichen Resultaten gelangte Einhorn auf einem etwas anderen Wege. Durch Erhitzen von Anhydroecgonin mit concentrirter Salzsäure auf hohe Temperaturen erhielt er zwei ölige Basen, welche er durch Destillation über Zinkstaub in Pyridin überführen konnte. Damit ist gleichfalls bewiesen, dass das Cocaïn der Pyridinreihe angehört. (**24**, 1889. p. 1362; **134**, 1889. p. 366.)

C. Liebermann hat im Anschluss an die von ihm in Gemeinschaft mit Giesel ausgeführte Ueberführung des Ecgonins in Benzoylecgonin bezw. Cocaïn (s. Jahresber. 1888. p. 347) auch die Einführung anderer Säureradicale, speciell des Cinnamyls, in Ecgonin vorgenommen. Für die Einführung von Säureradicalen schlägt, wie nebenbei bemerkt sein soll, Verfasser den Ausdruck „Acyliren" vor, wie ganz analog für die Einführung von Alkoholradicalen die Bezeichnung „Alkyliren" allgemein im Gebrauche ist. Die Cinnamyleinführung geschah mittelst Zimtsäureanhydrids genau in derselben Weise wie die Benzoylirung. Das Cinnamylecgonin $C_9H_{14}(C_9H_7O)NO_3$ ist in Alkohol leicht löslich, durch Aether wird es gefällt. Beim Zusatz nicht zu grosser Mengen Aether zur alkoholischen Lösung krystallisirt es in schönen, glasglänzenden, spiess- und halmartigen Nadeln, die bei 216° schmelzen. Das Cinnamylcocaïn $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$ wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte methylalkoholische Lösung von Cinnamylecgonin bereitet. Aus der Lösung wurde nach 24 Stunden Salzsäuregas und Methylalkohol im Luftstrom theilweise verjagt, dann wurde sie mit Aether ausgeschüttelt, welcher Zimtsäuremethyläther aufnimmt. Darauf wurde der zurückgebliebene Aether durch einen Luftstrom verjagt und die wässerige Flüssigkeit mit Natriumcarbonat übersättigt. Das Cinnamylcocaïn scheidet sich in Oeltröpfchen aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Es ist in Alkohol gut löslich, desgleichen in Aether, Chloroform und Benzol; aus heissem Petroläther krystallisirt es beim Erkalten in wasserklaren, in

Digitized by Google

Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 121° schmelzen. Aus concentrirten alkoholischen Lösungen des Cinnamylcocaïns fällt nach Zusatz von wenig alkoholischer Salzsäure durch viel absoluten Aether das salzsaure Salz zuerst als Milch aus, die sich nach einiger Zeit in farblose Nädelchen verwandelt. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids oxydirt sich in Folge der Anwesenheit des Zimtsäurerestes durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte augenblicklich unter Auftreten von Bittermandelölgeruch (Unterschied vom isomeren Isatropylcocaïn und vom Cocaïn). Höchst wahrscheinlich bildet das Cinnamylcocaïn einen der Begleiter des pflanzlichen Rohcocaïns, wie aus dem Auftreten des Bittermandelöls bei der Oxydation des Rohcocaïns geschlossen werden muss. (**24**, 21. p. 3372; **134**, 1889. p. 89; **19**, 1889. p. 179; **36**, 1889. p. 69.)

Eine Arbeit von H. Frankfeld stellte fest, dass in den Rohsäuren, welche bei der technischen Spaltung der amorphen Cocabasen erhalten werden, besonders in den durch Kaliumpermanganat unter Auftreten von Bittelmandelölgeruch oxydirbaren Antheilen, beträchtliche Mengen von Zimtsäure vorhanden sind. Es legt dies die Vermuthung nahe, dass im Rohcocaïn auch Cinnamylcocaïn fertig gebildet vorkommt. (**24**, 1889. p. 133; **134**, 1889. p. 152.)

F. Giesel hat Cinnamylcocaïn aus Blättern gewonnen, und zwar aus bestimmten Fractionen der Rohbasen, die dasselbe in grosser Menge und schönster Krystallisationsfähigkeit ergaben. Die Eigenschaften des natürlichen Cinnamylcocaïns stimmen mit denen des synthetischen überein; von Cocaïn unterscheidet es sich durch seinen höheren Schmelzpunkt (121°) und durch die Zersetzbarkeit mit Kaliumpermanganat unter Bildung von Bittermandelöl. Die Spaltung mit Salzsäure erfolgt quantitativ in Ecgonin und Zimtsäure. — Hiermit ist neben Cocaïn in den Cocablättern ein zweites krystallisirbares Alkaloïd constatirt, welches auch als Verunreinigung dem käuflichen Cocaïn anhaften, aber durch die Probe mit Permanganat leicht nachgewiesen werden kann. (d. **116**, 1889. p. 315; **19**, 1889. p. 995; **133**, 1889. p. 695; **36**, 1889. p. 662.)

Weiterhin liess sich C. Liebermann die Kenntniss der *Isatropasäure* zu vervollständigen angelegen sein. Nachdem schon in der ersten Arbeit (**24**, 1888. p. 2342) mitgetheilt war, dass die der Atropasäure isomere und deshalb Isatropasäure genannte Säure der Formel $C_9H_8O_2$ zwei hinsichtlich der Löslichkeit verschiedene Baryumsalze lieferte und demgemäss die Säure des löslichen Baryumsalzes als γ-, die des unlöslichen als δ-Isatropasäure bezeichnet war, unterwarf Liebermann diese Säuren von Neuem einer eingehenden Untersuchung. Verfasser zeigte, dass die γ-Säure durch ihr Anhydrid hindurch in eine neue Säure derselben Formel $C_9H_8O_2$, welche den Namen ε-Isatropasäure erhielt, übergeführt werden kann und dass alle drei Säuren, γ-, δ- und ε-Isatropasäure, bei der trockenen Destillation sich in Zimtsäure verwandeln, zu dieser

Digitized by Google

also in naher Beziehung stehen müssen. Anders verhalten sich nach dieser Richtung hin die α- und β-Isatropasäure, welche bei der Destillation nach Fittig Atronol, Atronsäure und andere complicirte Verbindungen liefern. Zum weiteren Vergleich zwischen der α- und β-Säure einerseits und der γ- und δ-Säure andererseits wurde noch die Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die letzteren studirt. Hierbei stellte sich heraus, dass einfach Monosulfosäuren der Formel $C_9H_7O_2(SO_3H)$ gebildet werden, während α- und β-Isatropasäure nach Fittig Isatronsäure und Atronylensulfosäure liefern. (**24**, 1889. p. 124; **134**, 1889. p. 151.)

Liebermann versuchte nun aus dem Isatropylsäureanhydrid das Isatropylcocaïn wieder aufzubauen und machte dabei die Entdeckung, dass bei der Spaltung des mittelst γ-Isatropasäureanhydrids erzeugten Isatropylcocaïns nicht wieder die bei 274° schmelzende γ-, sondern die bei 228° schmelzende ε-Isatropasäure entsteht. Da nun aber das δ-Isatropasäureanhydrid sich als das wahre Anhydrid der δ-Säure erwies, in welche es leicht zurückführbar war, so konnte man hoffen, dass sich aus ihm das δ-Isatropylcocaïn würde gewinnen lassen. Diese Voraussetzung erwies sich als richtig, wie aus einer späteren Abhandlung C. Liebermann's und W. Drory's hervorgeht. Es gelang Verfassern sodann auch später, das wahre Chlorid und Anhydrid der γ-Isatropasäure darzustellen und das dementsprechende γ-Isatropylcocaïn, so dass nunmehr beide natürlichen Begleiter des Cocaïns synthetisch erhalten waren. Ferner wurde noch dargestellt und beschrieben: Anisylecgonin $C_9H_{14}(C_8H_7O_2)NO_3$, aus Ecgonin, Anissäureanhydrid und Wasser. Krystalle, Schmelzpunkt 194. Anisylcocaïn $C_9H_{13}(C_8H_7O_2)CH_3.NO_3$ ist in Wasser unlöslich. (**24**, 1889. p. 130 u. 680; **134**, 1889. p. 152; **19**, 1889. p. 275.)

Da bei der weiteren Untersuchung der γ- und δ-Isatropasäure sich ergeben hatte, dass dieselben nicht zu der Atropa-, sondern zu der Zimtsäure in näherer Beziehung stehen, anscheinend durch Polymerie, so hielt es Liebermann an der Zeit, um Missverständnissen vorzubeugen, die Namen dieser Säuren und der mit ihnen zusammenhängenden Verbindungen abzuändern. Liebermann schlug folgende, von dem Wort Truxillo (Cocavarietät) sich ableitende Namen vor: für γ-Isatropasäure = α-Truxillsäure, für δ-Isatropasäure = β-Truxillsäure, für ε-Isatropasäure = γ-Truxillsäure, für γ-Isatropylcocaïn = α-Truxillcocaïn (α-Truxillin), für δ-Isatropylcocaïn = β-Truxillcocaïn (β-Truxillin) u. s. w. — Weitere Studien über die Truxillsäure führten Liebermann und Bergami zu verschiedenen Derivaten. Als erstes derselben ist zu nennen die Oxytruxillsäure. Truxon $(C_9H_6O)_n$ entsteht aus der Truxillsäure durch Austritt von Wasser und enthält den Sauerstoff in der Ketonform. Aus dem Truxon wurden Truxonchlorid $(C_9H_6Cl_2)_n$ und Truxonanilid $(C_9H_6.N.C_6H_5)_n$ erhalten. Durch Reduction gelangt man vom Truxon zu dem

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff Truxen $(C_9H_6)_n$, welches bei der Oxydation mit Chromsäure kanariengelb gefärbtes Truxenchinon liefert. (**24**, 1889. p. 782.)

O. Hesse hält das Isatropylcocaïn Liebermann's in der Hauptsache für nichts anderes als das von ihm (Hesse) in der Erythroxylon Coca var. novagranatense entdeckte Cocamin (s. Jahresber. 1887. p. 407). Hesse hielt Anfangs das Cocamin der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ entsprechend zusammengesetzt, fand jedoch jetzt beim Studium der Zersetzungsproducte, dass das Cocamin Liebermann's Angaben gemäss die Zusammensetzung $C_{19}H_{23}NO_4$ habe. Beim mehrstündigem Erhitzen auf 120° entsteht Cocamylecgonin $C_{18}H_{21}NO_4$, welches indess in Folge einer Nebenreaction noch kleine Menge Cocasäure enthält. Das Cocamylecgonin bildet sich auch beim Kochen der wässerigen Lösung des Cocaminchlorhydrates; fügt man noch etwas Salzsäure hinzu, so wird das Cocamylecgonin weiter in Ecgonin und Cocasäure gespalten. Hesse nennt die hierbei sich bildende Säure Cocasäure, weil dieselbe für die Coca charakteristisch ist. Das Cocamin Hesse's soll ähnlich, wie das Cocaïn, nur schwächer anaesthesirend wirken, während Liebermann's γ-Isatropylcocaïn nach Liebreich keineswegs dem Cocaïn ähnlich wirkt, sondern als ein Herzgift. Hesse sucht eine Erklärung dafür in Folgendem: Wird die Rohbase mit Aether behandelt, so hinterbleibt beim Verdunsten eine syrupöse Masse, die, längere Zeit einer Temperatur von 60° ausgesetzt, sich dann nicht mehr vollständig in verdünnten Säuren löst. Dagegen lässt sich das in Säuren Unlösliche mit verdünntem Ammoniak in Lösung überführen, in welcher sodann Baryumchlorid sowohl wie verdünnte Säuren weisse flockige Niederschläge erzeugen, die im ersteren Falle aus der Barytverbindung einer neuen Substanz, im anderen aus letzterer selbst bestehen. Diese Substanz spaltet beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure kein Methyl ab und zersetzt sich beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren in Ecgonin und eine neue Säure. Die Zusammensetzung der Substanz ist $C_{18}H_{19}NO_4$. Die Säure dürfte daher 2 Atome Wasserstoff weniger als die Cocasäure enthalten und zu dieser in demselben Verhältnisse stehen wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Hesse nennt nun diese Säure Cocrylsäure, die Substanz Cocrylecgonin und das methylirte Cocrylecgonin, welches dem Cocamin entsprechen würde, Cocrylamin. Das bei der Zersetzung des sogenannten Isatropylcocaïns mit Salzsäure beobachtete bräunlich gelbe Oel dürfte nun nach Hesse nichts anderes sein als Cocrylecgonin, und seine Entstehung nur einem Gehalte des ersteren an Cocrylamin verdanken. Letzteres soll nach Hesse die Ursache sein, dass die von Liebermann aus den Rohbasen erhaltene Substanz giftige Wirkung äusserte. Was nun die Basen der echten Coca betrifft, so liess sich aus dem Gemenge nach Beseitigung des Cocaïns zunächst eine Fraction gewinnen, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Cocamin hatte, aber sich davon besonders durch seine Löslichkeit

Digitized by Google

in Petroleumäther unterschied. Hesse nannte diese Substanz Cocaïdin (s. Jahresber. 1888. p. 408), hält jedoch dasselbe nach neueren Untersuchungen für ein Gemenge. Hesse glaubt aus seiner Untersuchung den Schluss ziehen zu können, dass die amorphen Basen aus der echten Coca hauptsächlich aus der Benzoylverbindung einer öligen, nicht flüchtigen Base und etwas Cocamin bestehen, dagegen die aus der anderen Coca, der sogenannten Truxillo, im Wesentlichen aus Cocamin und der Cinnamylverbindung jener öligen Base, und dass das Cocamin in beiden Fällen von einer um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Base, vom Cocrylamin begleitet werde. Später fügte Hesse vorstehenden Angaben noch hinzu, dass das Cocamin nach Stockman's Untersuchungen nur eine schwache locale anaesthetische Wirkung besitzt und innerlich etwas giftiger wirkt als das Cocaïn, dagegen kein Herzgift ist, wie Liebreich bei dem Isatropylcocaïn fand. Daraus dürfte sich, so folgert Hesse, zur Genüge die Bestätigung seiner früheren Erklärung ergeben, dass nämlich Liebermann's Isatropylcocaïn aus unreinem Cocamin besteht. (**24**, 1889. p. 665; **134**, 1889. p. 244, 299, 310.)

C. Liebermann wies sodann die Behauptung Hesse's, dass das Isatropylcocaïn mit dem Cocamin des letzteren identisch sei, unter eingehender Begründung entschieden zurück; auch die Bezeichnung Cocasäure für die Isatropasäure anerkannte ersterer nicht. Es bleibt Liebermann's grosses Verdienst, die Thatsache festgestellt zu haben, dass als Grundlage aller festen Cocabasen das Ecgonin anzusehen ist. Während man das Cocaïn als Benzoylecgoninmethylester aufzufassen hat, ist in den amorphen Nebenalkaloïden der Cocablätter das Radical der Benzoësäure durch das der Zimtsäure und deren Polymere (Isatropasäure oder Truxillsäure) ersetzt. (**134**, 1889. p. 280 u. 329.)

O. Hesse hielt seinen für die *Cocasäure* gefundenen Schmelzpunkt bei 266° aufrecht und den von Liebermann angegebenen Werth 274° für unrichtig. Hesse beschrieb sodann eine Anzahl mit seiner Cocasäure erhaltener Salze, so das cocasaure Ammoniak, welches durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Verdunsten der wässerigen Lösung erhalten wird. Es bildet weisse, aus ziemlich grossen Prismen bestehende Krystalldrusen, löst sich schwer in Weingeist, leicht in kaltem Wasser und ist nach der Formel $C_9H_7O_2 . NH_4$ zusammengesetzt. — Cocasaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_9H_8O_2 + H_2O$, durch Wechselzersetzung von cocasaurem Ammoniak und salzsaurem Chinin erhalten, krystallisirt in kleinen Nadeln, löst sich schwer in kaltem Chloroform, in Wasser und Alkohol, etwas leichter beim Kochen. — Cocasaures Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, $C_9H_8O_2$, und cocasaures Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_9H_8O_2 + 2H_2O$, sind gleichfalls dargestellt worden. Auch mit einigen anderen Alkaloïden bildet die Cocasäure sehr hübsch krystallisirende Salze. (**134**, 1889. p. 571; **36**, 1889. p. 693.)

Nach O. Hesse soll das aus Cocablättern dargestellte *Hygrin*

Digitized by Google

die Formel $C_{12}H_{13}N$ haben und Trimethylchinolin sein (s. Jahresber. 1887. p. 408). C. Liebermann fand jedoch, dass das bisher sogenannte Hygrin gar kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einer Reihe flüssiger Basen besteht. Verfasser hat sich wegen Mangels an Material vorläufig auf die Untersuchung der niedrigstsiedenden (128—131°) und der höchstsiedenden (215° bei 50 mm Druck) beschränkt. Beide sind sauerstoffhaltig. Die erstere hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}NO$ und bei 19° 0,940 spec. Gewicht. Das Pikrat dieser Base fällt beim Vermischen derselben mit kalt gesättigter, wässeriger oder alkoholischer Pikrinsäurelösung in schönen gelben Nadeln der Formel $C_8H_{15}NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Von dem gleich zusammengesetzten Tropin ist diese Base ganz verschieden. Ob die nahe Beziehung, welche die für das niedriger siedende Hygrin ermittelte Formel mit der des Ecgonins zu haben scheint (Differenz von CO_2) auf die Entstehung des Hygrins in der Coca hindeutet, will Liebermann noch unentschieden sein lassen. Die höher siedende Base liess sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Sie hat bei 18° 0,982 spec. Gewicht; aus ihrer Lösung in absolutem Aether wird sie durch alkoholische Salzsäure als Chlorhydrat der Zusammensetzung $C_{14}H_{24}N_2O.2HCl$ in weissen, krystallinischen Flocken gefällt. Beide Basen spalten bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° weder Methylgruppen noch Säuren ab. (**24**, 1889. p. 675; **134**, 1889. p. 310; **19**, 1889. p. 462.)

Zur Cocabasen-Forschung von H. Thoms. Die Abhandlung giebt einen sehr instructiven Ueberblick über die bis dahin veröffentlichten und im Vorstehenden besprochenen Untersuchungsergebnisse. (**36**, 1889. p. 449 u. f.)

Zur *Werthbestimmung des Rohcocaïns* benutzt Squibb folgendes Verfahren: 2 g Rohcocaïn werden in etwa 12 cc Aether gelöst. Durch Filtriren, Nachwaschen des Filters werden die in Aether unlöslichen Verunreinigungen abgeschieden und dann nebst dem Filter nach dem Trocknen gewogen. Die Aetherlösung wird hierauf in einem Scheidetrichter mit 10 cc Normaloxalsäure geschüttelt, die wässerige saure Flüssigkeit, welche das Reincocaïn als oxalsaures Cocaïn enthält, in einen zweiten Scheidetrichter gegeben und mit den nachherigen wässerigen Ausschüttelungen des Aethers vereinigt. Der Aether selbst wird in ein tarirtes Becherglas geleert und der Scheidetrichter mit Aether nachgewaschen. Nach dem Verdunsten der vereinigten Aetherlösungen wird der Rückstand gewogen, wodurch man das Gewicht der gewöhnlich sehr geringen, in Aether löslichen Beimengungen des Rohcocaïns erhält. Die wässerige oxalsaure Cocaïnlösung wird mit 10 cc Normalnatronlauge versetzt und zum Ueberschuss noch 3 Tropfen derselben zugegeben. Man schüttelt das ausgeschiedene Cocaïn mit Aether aus und bestimmt sein Gewicht nach Abdunsten des letzteren und Trocknen bei 90°. Squibb erhielt folgende Zahlen: Feuchtigkeit 3,25, in

Digitized by Google

Aether unlöslicher Rückstand 5,25, in Aether lösl. Rückstand 0,50, reines Alkaloïd 89,94, Verlust 1,06 %. Die besten Sorten Rohcocaïn zeigten einen Gehalt von 94 %, während die schlechtesten nur 78 % reines Alkaloïd enthielten. (**101**, 1889. p. 186; **36**, 1889. p. 745; **134**, 1889. p. 683; **99**, 1889. p. 839; **116**, 1889. p. 257.)

Reactionen des Cocaïns. Mit der sogenannten Ammoniakprobe von Maclagan (s. Jahresber. 1887. p. 409) hat G. Vulpius neuerdings einige Versuche gemacht. Versetzt man eine Lösung von 0,1 g Cocaïnhydrochlorid in 100 g Wasser mit ein paar Tropfen Ammoniaklösung und reibt die Gefässwand kräftig mit einem Glasstabe, so soll bei reinem Cocaïn nach einiger Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallflittern eintreten, während unreines Cocain nur eine milchige Trübung giebt. Worauf dieses verschiedene Verhalten beruht, ist noch nicht aufgeklärt, da es aber, wie Verfasser gefunden hat, Cocaïnsorten giebt, welche die Kaliumpermanganat- und die Schwefelsäureprobe aushalten, auch in ihrer Wirkung vollständig befriedigen und doch die Maclagan'sche Ammoniakprobe nicht bestehen, so dürfte derselben ein grosser Werth nicht beizumessen sein. (**36**, 1889. p. 597; **19**, 1889. p. 995; **133**, 1889. p. 792.)

M. Goeldner glaubte eine neue Identitätsreaction für Cocaïnhydrochlorid gefunden zu haben, welche darin besteht, dass beim Uebergiessen mehrerer Krystalle (circa 0,01) Resorcin mit 6 bis 7 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Uhrgläschen auf Hinzufügung von 0,02 g Cocaïn. hydrochlor. die Flüssigkeit alsbald eine prachtvoll kornblumenblaue Farbe annimmt, deren Intensität sich steigert. Durch einen Tropfen Natronlauge wird diese blaue Farbe in eine hell rosa umgeändert. Nimmt man statt der Krystalle zerriebenes Resorcin, so geht die Reaction noch schneller vor sich. Sehr geringe Mengen der Reagentien geben keine Farbenerscheinung. (**134**, 1889. p. 471; **133**, 1889. p. 489; **36**, 1889. p. 536; **19**, 1889. p. 799; **116**, 1889. p. 291.)

Auf die Vorstellung von Schacht sowie Froehlich hin, deren Cocaïne die bezeichnete Reaction nicht gaben, hat Goeldner dieselbe in Gegenwart der beiden Herren mit einem Merck'schen Cocaïn wiederholt und zutreffend gefunden. (**134**, 1889. p. 500.)

Hierauf erschienen gleichzeitig zwei Mittheilungen, die eine von der Chininfabrik Braunschweig, die andere von E. Merck, und beide führen diese Reaction auf einen geringen Gehalt des betreffenden Cocaïns an Salpetersäure zurück, die zufolge der Merck'schen Darstellungsmethode mit in das Präparat gelangt ist. — Die Goeldner'sche Reaction ist also für Cocaïn nicht zutreffend, kann jedoch als eine sehr empfindliche auf Salpetersäure angesehen werden. Die bereits bekannte Farbenreaction Liebermann's auf Phenole mittelst Nitrososchwefelsäure und umgekehrt die hohe Empfindlichkeit von in Schwefelsäure gelösten Phenolen gegen salpetrige, wie auch Salpetersäure lieferte zu

Digitized by Google

Goeldner's Reaction den besten Commentar. (**134**, 1889. p. 515.)

Zu gleichen Ergebnissen gelangte E. Hirschsohn. (**133**, 1889. p. 518.)

O. Lerch und C. Schärges erblicken eine Identitätsreaction für Cocaïn in dem Nachweis der Benzoësäure, eines Spaltungsproductes des Cocaïns. Das Cocaïn als Benzoyl-Ecgoninmethylester spaltet sich bereits beim Kochen in wässeriger Lösung, besonders leicht bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien. Zur Ausführung der Probe löst man Cocaïn oder Cocaïnhydrochlorid in Wasser und giebt zu der klaren Lösung 1 Tropfen Liquor Ferri sesquichlorati. Es tritt eine leichte gelbe Färbung ein, welche beim Kochen in Folge der Bildung von Benzoësäure alsbald durch Orange in ein intensives Roth (etwas der Rhodaneisenfärbung vergleichbar) übergeht. Es könnte hierbei nur noch Benzoylecgonin in Frage kommen, dieses unterscheidet sich aber von vornherein dadurch vom Cocaïn, dass es in Aether nicht löslich ist, während Cocaïn sich leicht darin löst, und dass sein Schmelzpunkt bei 198°, der des Cocaïns dagegen bei 98° liegt. (**116**, 1889. p. 293; **19**, 1889. p. 994; **99**, 1889. p. 979; **36**, 1889. p. 661; **133**, 1889. p. 617; **101**, 1889. p. 298.)

Eine weitere Identitätsreaction auf Cocaïn beschreibt Greitherr: Vermischt man einige Tropfen einer Cocaïnlösung mit 2—3 cc Chlorwasser und setzt 2 oder 3 Tropfen einer 5%igen Palladiumchlorürlösung hinzu, so entsteht ein schön rother Niederschlag, der durch Wasser langsam zersetzt wird, in Alkohol und Aether unlöslich und in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron löslich ist. Analoge Versuche mit 70 anderen Alkaloïden zeigten diese Reaction nicht; meistens blieb die Flüssigkeit unter verschiedenen Färbungen klar, oder es bildete sich ein schmutzig weisser oder blassrother Niederschlag. Die Reaction ist so empfindlich, dass Spuren von Cocaïn nachgewiesen werden können. In solchen Fällen erfolgt die Ausscheidung unter öfterem Bewegen der Flüssigkeit nach wenigen Minuten, bei etwas grösseren Mengen zeigt sich der charakteristische Niederschlag sofort. (**134**, 1889. p. 617; **19**, 1889. p. 616; **36**, 1889. p. 662; **133**, 1889. p. 649; **101**, 1889. p. 267.)

E. M. Arndt veröffentlicht eine Prüfungsmethode für Cocaïn, nach welcher man 10 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Auro-Natrium chlorat. und 5 Tropfen der officinellen Ameisensäure zu einer Lösung von 2 g Cocaïn. hydrochlor. in 2 cc destillirtem Wasser hinzufügen soll, worauf beim Kochen eine starke Rosa-Färbung entsteht, bei Anwendung von Cocaïn. pur. ist dieselbe schwach violett, bei Cocaïn. salicyl. blauviolett. (**134**, 1889. p. 625.)

Dass diese Reactionen auch ohne Hinzufügung von Cocaïnsalzen eintreten müssen und lediglich auf eine Goldreduction zurückzuführen sind, liegt auf der Hand. F. Giesel weist denn

Digitized by Google

auch die Arndt'schen Prüfungsvorschläge auf das schärfste zurück. (134, 1889. p. 637.)

Zum Nachweis von Cocaïn empfiehlt Mezger ein Verfahren, welches auf folgende Beobachtungen sich gründet: Eine neutrale concentrirte Cocaïnlösung scheidet auf Zusatz von 5%iger Chromsäurelösung das Cocaïn theilweise als dicken, amorphen Niederschlag von orangegelber Farbe aus; verdünnte neutrale Lösungen bleiben auf Zusatz von 5%iger Chromsäurelösung oder einer Kaliumbichromatlösung mit demselben Procentgehalt an Chromsäure klar; weder in verdünnten, noch in concentrirten Cocaïnlösungen findet auf Zusatz von Kaliumchromatlösung (einem Gehalte von 5% Chromsäure entsprechend, also 9,2:100) eine Fällung von Cocaïnchromat statt; — dagegen zeigten weitere Versuche, dass Cocaïn in salzsaurer Lösung sowohl durch Chromsäure als Kaliummono- und -bichromat beinahe vollständig als Cocaïnchromat gefällt wird. Dasselbe bildet schön krystallisirte orangegelbe, seideglänzende Blättchen, enthält kein Krystallwasser und besitzt die Formel $C_{17}H_{21}NO_4H_2CrO_4$, was einem Gehalt von 71,88% Cocaïn entspricht. Die Reaction, welche Cocaïn noch in einer Verdünnung von 1:1000 nachweisen lässt, soll sehr scharf und charakteristisch für Cocaïn sein, die Permanganatprobe an Empfindlichkeit übertreffen und auch dazu dienen können, das Cocaïn sicher von allen Alkaloïden zu unterscheiden. Die Ausführung ist wie folgt: „Man löst 0,05 g Cocaïnhydrochlorid in 5 cc Wasser; auf Zusatz von 5 Tropfen einer 5%igen Chromsäurelösung (bezw. einer dementsprechenden Kaliummono- oder -bichromatlösung) bildet sich bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich aber sofort wieder löst. Auf Zusatz von 1 cc concentrirter Salzsäure entsteht sofort ein starker orangegelber Niederschlag von Cocaïnchromat". — In einer beigefügten Tabelle zeigt Verfasser noch, wie sich Cocaïn durch diese Chromsäurereaction von anderen Alkaloïden unterscheiden lässt. Beispielsweise geben Ecgonin, Sparteïn, Atropin, Coffeïn, Pilocarpin, Codeïn, Morphin weder durch Chromsäure noch durch Kaliumchromat irgend welche Fällung; vom Chinin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonin, Hydrochinin, Apomorphin, Brucin, Strychnin, Veratrin unterscheidet sich das Cocaïn ebenfalls deutlich durch die Nichtfällbarkeit mittelst 5%iger Chromsäurelösung aus verdünnten neutralen Lösungen sowie durch das gleiche Verhalten in concentrirten neutralen Lösungen gegen Kaliummonochromat. (134, 1889. p. 697.)

F. Giesel, welcher bekanntlich die Kaliumpermanganatreaction zum Nachweise des Cocaïns empfohlen hat, bemerkt zu obigen Ausführungen, dass auch mit dieser Reaction Cocaïn in einer Verdünnung von 1:1000 und darüber nachgewiesen werden kann; jedoch darf man nicht eine stark verdünnte Permanganatlösung tropfenweise, wie etwa zum Nachweis von Spuren Cinnamylcocaïn, sondern man muss vielmehr einen gehörigen

Digitized by Google

Ueberschuss des Reactionsmittels anwenden. Werden z. B. 0,02 g Cocaïnhydrochlorid in 16 cc Wasser mit 4 cc einer gesättigten Permanganatlösung gemischt, so entstehen sehr bald schön violette Krystallblättchen von Cocaïnpermanganat, welche allerdings schwer in der dunklen Flüssigkeit zu sehen sind, zum Theil aber auf derselben schwimmen und beim Bewegen des Glases an den Wandungen festhaften und besonders mit der Lupe leicht erkannt werden können. Was weiterhin die Unterscheidung des Cocaïns von den übrigen Alkaloïden mittelst der Chromsäureprobe angeht, so hat Mezger gerade die wichtigsten in Betracht kommenden Alkaloïde (Cinnamyl- und Isatropylcocaïn) nicht berücksichtigt, welche, wie fast sämmtliche Nebenbasen der Cocablätter (selbst Benzoylecgonin), mit Chromsäure aus saurer Lösung ausfallen. Giesel schliesst daraus, dass die Chromatreaction nicht sehr charakteristisch für Cocaïn sei, abgesehen davon, dass die zur Erläuterung angeführte Tabelle nur eine sehr beschränkte Anzahl Alkaloïde enthält und die Unterschiede im Ganzen doch sehr subtil sind. Auch die Greitherr'sche Reaction mit Palladiumchlorid (s. oben) stehe an Empfindlichkeit der Permanganatreaction bedeutend nach. Giesel glaubt sonach, dass seine Reaction als Identitätsnachweis für Cocaïn vollkommen genüge. (**134**, 1889. p. 705; **36**, 1889. p. 744.)

Zur Prüfung der Reinheit des Cocaïns schlägt Stockmann folgendes Verfahren vor: 5 g Cocaïn und 2 cc starker Salzsäure werden in einem Reagensröhrchen über der Gasflamme vorsichtig bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Letztere ist kenntlich an dem Aufhören des Aufbrausens und dem Beginn des Kochens. Reines Cocaïn giebt eine fast farblose Lösung, während bei durch Isatropylcocaïn verunreinigtem Cocaïn eine dunkle, je nach dem Grade der Verunreinigung bis tiefbraune Färbung entsteht. — Squibb, welcher diese Beobachtung Stockmann's bestätigt, theilt mit, dass mit dem Grade der Verunreinigung des Cocaïns die Intensität der Farbe nach dem Kochen und der Spaltung mit Salzsäure zunimmt. (**42**, 1889. p. 307.)

L. Reuter schlägt vor, die Identificirung des Cocaïns auf den Nachweis der Componenten desselben (Benzoësäure, Ecgonin und Methylalkohol) zu gründen. Erhitzt man 0,1 g Cocaïnhydrochlorid mit etwa 1—2 cc conc. Salzsäure im Reagensglase, so wird bald die Spaltung des Cocaïns eingetreten sein und beim Erkalten scheidet sich in glänzenden Blättchen die Benzoësäure ab. Man sammelt dieselbe auf einem kleinen Filter, wäscht mit ein paar Tropfen aus, stösst dann das Filter durch, schwemmt mit etwas Wasser in ein Reagensglas, fügt einen Tropfen einer sehr verdünnten Phenolphtaleïnlösung hinzu und tropfenweise so viel $^1/_{10}$-Normalalkali, bis nach Auflösung der Benzoësäure eine minimale Rothfärbung eingetreten ist, dann wieder einen Tropfen $^1/_{100}$-Normalsalzsäure, bis die Rothfärbung wieder gerade verschwunden ist. Wir haben dann eine fast völlig neutrale Kaliumbenzoatlösung, aus welcher auf Zusatz von etwas Eisenchlorid

isabellgelbes (nicht röthliches, wie Richter in seinem Lehrbuche der organischen Chemie sagt) Ferribenzoat gefällt wird, welches nach Zugabe von Salzsäure aufgelöst wird unter Abscheidung der Benzoësäure. Es ist darauf zu achten, dass die Benzoatlösung möglichst neutral ist, da einerseits benzoësaures Eisen in Salzsäure löslich ist und andererseits bei Gegenwart freien Alkalis auf Zusatz von Eisenchlorid auch braunes Eisenhydroxyd gefällt werden würde, welches das gleichzeitig niederfallende isabellgelbe Eisenbenzoat verdeckt. Es dürfte wohl neben der Bestimmung des Schmelzpunktes dieser Nachweis der Benzoësäure zur Identificirung des Cocaïnhydrochlorids genügen, und kann daher von einem Nachweise des Ecgonins, welches bei 198° C. schmilzt, abgesehen werden. An eine Verfälschung des Cocaïnhydrochlorids — denn nur dieses dürfte sich wohl in den Apotheken finden, jedenfalls aber nur dieses dürfte wohl officinell werden — mit Benzoësäure wird kaum gedacht werden können, weil dieselbe nahezu unlöslich in kaltem Wasser (1:600) ist und durch ihren Geruch sich sofort verräth. (Rep. d. Pharm. 1890. p. 30.)

Codeïn. A. Knoll schlägt bei der synthetischen Darstellung des Codeïns einen neuen Weg der Methylirung ein, indem er an Stelle des Chlormethyls methylschwefelsaures Salz anwendet. Die Reactionsmasse wird in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und das Codeïn von etwa unzersetzt gebliebenem Morphin durch Fällen mit Ammoniak getrennt, welches bei einiger Verdünnung das Codeïn in Lösung lässt. Aus dieser Lösung kann es durch Aether, Benzol, Chloroform aufgenommen werden. Das auf diesem Wege erhaltene Codeïn ist chemisch rein, frei von allen Nebenalkaloïden und stimmt in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie in seiner physiologischen Wirkung mit dem natürlichen Codeïn aus Opium vollständig überein. Das Codeïn bildet wasserhelle, durchsichtige, rhombische Säulen, schmilzt bei 155°, ist in 17 Theilen heissen, in 85 Theilen kalten Wassers löslich, löst sich ferner leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; in verdünntem Ammoniak ist es ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Kalilauge, während Morphin davon leicht aufgenommen wird. Es hat stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren zu gut charakterisirten Salzen. Das Codeïn verdient medicinischerseits entschieden eine grössere Beachtung, als ihm seither zu Theil geworden ist, es wirkt ebenso sicher wie Morphin, aber weniger gefährlich und verhängnissvoll. Man giebt es in Pillen- oder Sirupform, zu Pulvern eignet es sich weniger seines bitteren Geschmackes wegen; zur subcutanen Injection ist das phosphorsaure Salz (Codeïnum phosphoricum), welches sich schon in 4 Theilen Wasser löst, am besten geeignet. Die französische Vorschrift für Sirop de Codéine lautet: Codeïni 0,2, Alcoholis 5,0, Sirupi simpl. 95,0; man giebt ihn esslöffelweise bei Hustenreiz etc. (d. **36**, 1889. p. 39; **19**, 1889. p. 229.)

Dornblüth räth, wenn von der Verwendung der leicht

Digitized by Google

löslichen Salze des Codeïns (salzsaures, schwefelsaures, phosphorsaures) nicht Gebrauch gemacht wird oder die Pillenform nicht beliebt ist, in folgender Weise zu verfahren: 0,8 g Codeïnum purum werden mit 20,0 g Alkohol etwa 24 Stunden lang stehen gelassen (Erwärmung wird wohl die beabsichtigte Lösung rascher bewirken, Ref.) und dann 160,0 g Wasser und 20,0 g Himbeersirup zuzusetzen. Ein Theelöffel voll (5,0 g) dieser Mixtur enthält 0,02 g Codeïn. Der bitterliche Geschmack ist dabei recht gut verdeckt. — Als neuere Arzneiform, in der das Codeïn in den Handel gebracht wird, sind die Codeïnpastillen, Pasta gummosa Codeïni, zu nennen. Jede Pastille enthält 0,02 g Codeïn. Die Consistenz dieser Pastillen ist eine sehr gute; sie lösen sich, ihrem Zwecke entsprechend, nur langsam im Munde auf, sind aber auch nicht so zähe, dass sie zwischen den Zähnen kleben bleiben. Ebenso lassen sie sich leicht zerschneiden, wenn nur ein Theil einer Pastille genommen werden soll. Die in der Broschüre enthaltenen ärztlichen Berichte empfehlen das Codeïn bei gewissen Leiden, so räth z. B. Rheiner dessen Gebrauch bei Keuchhusten; ferner wird es von Dornblüth als ein beruhigendes Mittel für Geisteskranke als Bereicherung des Arzneischatzes angesehen; Schmidt hat mit dem Codeïn die wirkliche Heilung der Morphiumkrankheit erreicht; nach Freund giebt es keinen Codeïnismus, keine Gewöhnung an das Codeïn. (d. **36**, 1889. p. 751.)

Ueber den Nachweis von Colchicin bei gerichtlich-chem. Untersuchungen giebt Obolonski in der Virteljahrschr. f. gerichtl. Medicin Mittheilungen. S. unter Toxikologie.

Die *Oxydation des Coffeïns mittelst Ozon* verläuft nach R. Leipen in derselben Weise wie diejenige mit Kaliumchromat und Schwefelsäure. Als Reactionsproducte entstehen: Dimethylparabansäure, Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd. Verfasser stellte ferner oxalsaures Coffeïn $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$ dar und fand, dass dasselbe eine grosse Beständigkeit hat, während nach E. Schmidt's Beobachtungen die Coffeïnsalze der anorganischen und der Fettsäuren durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. Uebergiesst man Coffeïn mit einer kalt bereiteten Oxalsäurelösung in geringem Ueberschusse und erhitzt, so scheiden sich aus der klaren Lösung beim Abkühlen farblose Krystallnadeln von Coffeïnoxalat aus, die durch Abwaschen mit kaltem Wasser gleich rein erhalten werden und selbst bei siebenmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser beständig bleiben. (**84**, 1889. p. 184; **19**, 1889. p. 654; **134**, 1889. p. 366.)

Coffeïnphenylat wird nach Petit erhalten, wenn gleiche Aequivalente Phenol und Coffeïn gemischt werden. Die krystallisirende Verbindung ist leicht löslich in Wasser, wirkt selbst in sehr concentrirter Lösung nicht reizend auf Schleimhäute und wird deshalb für subcutane Einspritzungen empfohlen. (**75**, 1889. T. 19. p. 329; **36**, 1889. p. 287; **19**, 1889. p. 568; **134**, 1889. p. 310.)

Digitized by Google

Ephedrin wurde vor einigen Jahren von Nagai aus Ephedra vulgaris dargestellt (s. auch Jahresber. 1887. p. 419). — E. Merck hat nun aus der nämlichen Gattung Ephedra eine zweite Base isolirt, welche er *Pseudo-Ephedrin* nennt. Ueber dieses letztere berichten A. Ladenburg und C. Oelschlägel Folgendes: Zur Darstellung des Pseudo-Ephedrins wird das Kraut der Pflanze mit Alkohol ausgezogen, der letztere abdestillirt, und das Extract zur weiteren Reinigung mit Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Pseudo-Ephedrin wird in das salzsaure Salz verwandelt und dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol gereinigt. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 176°. Die freie Base, durch Kaliumcarbonat aus dem salzsauren Salze abgeschieden, krystallisirt aus Aether in schönen Krystallen, welche bei 114—115° schmelzen und schwachen aber sehr angenehmen Geruch besitzen. In kaltem Wasser ist die Base sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sowie das Studium der Gold- und Platinsalze führte zur Formel $C_{10}H_{15}NO$ für die Base. Durch salpetrige Säure wurde ein Nitrosamin gebildet, daher ist das Pseudo-Ephedrin eine secundäre Base. Bei der Oxydation entstand Benzoësäure, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre ausser bisher nicht gefassten Producten Methylamin und wahrscheinlich auch Methyläthylamin. — Die physiologische Prüfung des Pseudo-Ephedrins ergab, dass dasselbe giftig ist und innerlich genommen mydriatisch wirkt, während eine 1%ige Lösung direct auf das Auge gebracht keine Mydriasis hervorbringt. (**24**, 1889. p. 1823; **36**, 1889. p. 188; **19**, 1889. p. 848; **101**, 1889. p. 17; **134**, 1889. p. 557; **133**, 1889. p. 663.)

Erythrin, ein Alkaloïd aus Erythrina coralloïdes, einer mexikanischen Pflanze, stellt aus Alkohol krystallisirt einen weissen, fettartigen Körper dar, der bereits bei niedriger Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit von unangenehmem, charakteristischem Geruch schmilzt. Erythrin ist in Wasser, Aether, Benzol, leicht in Chloroform und Alkohol löslich und giebt einige der bekannten Alkaloïdreactionen. In der Wirkung ähnelt es derjenigen von Curare. Es soll nach Altamirano in Gaben von 0,6 g ohne Gefahr vertragen werden. (d. **51**, 1889. p. 9; **36**, 1889. p. 143.)

Fumarin und Corydalin. Nach den eingehenden Untersuchungen von Rud. Reichwald sind Fumarin und Corydalin nicht identisch, sondern zwei verschiedene Alkaloïde. Fumarin. Zur Darstellung wurde 1 Th. lufttrockenes Kraut von Fumaria officinalis mit 5 Th. Alkohol von 80% bis zur Erschöpfung macerirt und die vereinigten Auszüge bei 62—65° C. im luftverdünnten Raume abdestillirt. Der sauer reagirende wässerige Destillationsrückstand wurde nach 24stündigem Kochen von aus-

Digitized by Google

geschiedenem Harz, Chlorophyll und Fett durch Filtriren getrennt und das Filtrat zur Entfernung der letzten Reste Harz und Fett mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers mit Hülfe eines Luftstromes wurde die wässerige Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge ergaben nach dem Abdestilliren des Chloroforms ein harzartiges Rohalkaloïd, aus welchem durch Behandeln mit Alkohol das in letzterem unlösliche Fumarin fast rein abgetrennt werden konnte. Durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Chloroform wurde es ganz rein dargestellt. Die Ausbeute an reinem Fumarin betrug 0,04 %. Die Analyse des Fumarins führte zu der Formel $C_{21}H_{19}NO_4$. Dargestellt wurde ferner das Platin- und das Golddoppelsalz, sowie das Fumarinsulfat, welches die Zusammensetzung $(C_{21}H_{19}NO_4)_2 . H_2SO_4$ besitzt. Durch Einwirkung von Brom wurde ein Tribromfumarin erhalten, welches indessen unter Bromabspaltung allmälig in Dibromfumarin und beim Trocknen in ein noch bromärmeres Derivat überging. Von Salzen wurden ausser dem schon erwähnten Sulfat noch das salzsaure, salpetersaure und essigsaure Fumarin dargestellt, welche sämmtlich gut krystallisiren. Das freie Fumarin löst sich in etwa 12 Th. Chloroform, oder 80 Th. Benzol, oder 700 Th. Aether, oder 840 Th. Spiritus. Auf die Zunge gebracht ist es nahezu geschmacklos, während die Salzlösungen stark bitter schmecken. Die Lösung des Fumarinsulfates erwies sich als optisch inactiv. Von eigenartigen Reactionen des Fumarins werden folgende angegeben: Mit concentrirter Schwefelsäure prachtvolle Violettfärbung; mit Erdmann's Reagens (salpetersäurehaltige Schwefelsäure) erst gelb, dann grün und violett; mit Fröhde's Reagens sofort violett, dann dunkelgrün; mit Vanadin-Schwefelsäure sofort intensiv smaragdgrün. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht violette und grüne Streifung, welche nach einigen Minuten in Grün (bei Strychnin in Roth) übergeht. — Corydalin. Diese Base wurde zum Vergleich mit dem Fumarin aus den Knollen von Corydalis cava dargestellt. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{20}H_{19}NO_2$. Bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 197°, bei langsamem Erhitzen beginnt es bei 190° zu verkohlen, ohne vorher zu schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure bleibt es zunächst farblos und erst nach Stunden tritt eine ganz blasse Violettfärbung ein. (**133**, 1889. No. 11—15; **134**, 1889. p. 406.)

Harmin und Harmalin. Beide Alkaloïde kommen in Peganum harmala vor und wurden seiner Zeit von O. Fischer untersucht. Derselbe Verf. theilt jetzt mit, dass das Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$ durch Reduction mittelst Natriumamalgam in Tetrahydroharmin $C_{13}H_{16}N_2O$, eine secundäre Base, übergeführt werden kann. Durch Einwirkung von Brom entsteht ein Bromadditionsproduct: Tetrabromharmin $C_{13}H_{12}N_2O . Br_4$. Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$ nimmt bei der Reduction mit Natrium zwei H-Atome auf und geht ebenfalls in Tetrahydroharmin über. Damit ist der Zu-

Digitized by Google

sammenhang zwischen Harmin und Harmalin (Dihydroharmin) sicher gestellt. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf Harmalin entsteht ein schöner gelber Farbstoff „Harmalol", dessen salzsaures Salz die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2O . HCl + 2H_2O$ besitzt. Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4$ entsteht durch Oxydation von Harmin mittelst Chromsäure-Essigsäure; die nämliche Säure wurde jetzt auch, wie vorauszusehen war, aus Harmalin erhalten. Harminsäure liefert bei Erhitzen unter CO_2-Abspaltung eine Apoharmin genannte Base $C_8H_8N_2$. (**24**, 1889. p. 637; **134**, 1889. No. 40.; **92**, 1889. p. 845; **51**, 1889. p. 413.)

Imperialin. Ueber dieses von Fragner aus den Zwiebeln von Fritillaria imperialis dargestellte Alkaloïd siehe Jahresber. 1888. p. 69; auch **19**, 1889. p. 178; **134**, 1889. p. 89; **51**, 1889. p. 149; **124**, 1889. p. 22; **51**, 1889. p. 126; **101**, 1889. p. 92.)

Das angebliche Alkaloïd aus Lamium album, Laminin, ist zu streichen, das beschriebene schwefelsaure Salz besteht nach Florian aus Gyps.

Leberthranalkaloïde. Sur les alcaloïdes de foie de morue par A. Gautier und L. Morgues s. Jahresber. 1888. p. 370, auch **51**, 1889. p. 1; **124**, 1889. p. 80.

Mandragorin hat F. B. Ahrens aus der Mandragorawurzel dargestellt. Die Wurzel wurde mit Alkohol extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand der alkoholischen Tinktur mit schwefelsaurem Wasser aufgenommen, diese Lösung mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde ein sprödes, bei 77—79° schmelzendes Harz (die freie Base) erhalten, dessen Sulfat in glänzenden Schuppen krystallisirte und in's Auge gebracht die Pupille erweiterte. Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ für die freie Base; danach ist dieselbe isomer mit Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin. Dass sie mit keinem dieser drei Alkaloïde identisch ist, ergab die Vergleichung des Platin- bezw. Golddoppelsalzes. Es schmilzt nämlich Mandragorin-Goldsalz bei 153—155°, das Platinsalz bei 194—196°, das Quecksilbersalz bei 160—161°. Ausserdem zeigen die Krystalle auch ein abweichendes Aussehen von dem der Doppelsalze der drei schon bekannten Isomeren. Ausser dem Mandragorin scheint noch ein zweites Alkaloïd vorhanden zu sein, indessen ist dasselbe noch etwas zweifelhaft. Eine Ueberführung des Mandragorins in Atropin durch Einwirkung von Natronlauge konnte nicht beobachtet werden. (**7**, 1889. Bd. 251. p. 312; **19**, 1889. p. 655; **133**, 1889. p. 362; **134**, 1889. p. 308; **51**, 1889. p. 224.)

Ahrens hat späterhin das Mandragorin in grösserem Massstabe herstellen können. Das durch Extraction der gepulverten Mandragorawurzel erhaltene Rohalkaloïd wurde durch Behandlung mit Salzsäure und concentrirter Sublimatlösung in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, mit H_2S zerlegt, die Lösung des Chlorhydrats mit Kaliumcarbonat übersättigt und mit Chloro-

Digitized by Google

formäther ausgeschüttelt. Das so dargestellte reine Mandragorin ist nach dem Stehen über Schwefelsäure eine farblose, geruchlose, durchsichtige, glasartige Masse, die an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Das Chlorhydrat bildet baumförmig verästelte, zerfliessliche Nadeln. Die Zahlen der Elementaranalyse geben keinen bestimmten Aufschluss darüber, ob dem Mandragorin die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ zukommt und es ein Isomeres der Belladonnaalkaloïde ist, oder ob seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{17}H_{25}NO_3$ ausgedrückt ist, in welchem Falle es eine Hydroverbindung wäre. Verfasser will versuchen, hydrirte Atropine darzustellen, um dadurch die Frage zu lösen. Die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze erzeugen sowohl innerlich wie direct in's Auge gebracht Mydriasis. Reactionen: Wässerige Pikrinsäurelösung bildet mit Mandragorinchlorhydrat nach einiger Zeit ein in hellgelben Nadeln ausfallendes Pikrat. Phosphorwolframsäure erzeugt einen weissen Niederschlag, Jodjodkalium ein öliges Perjodid. Ferrocyankalium giebt keine Fällung. Concentrirte Mineralsäuren bringen keine Farbenreactionen hervor. (**24**, 1889. p. 2159; **19**, 1889. p. 1041; **99**, 1889. p. 957; **14**, 1889. p. 1180; **133**, 1889. p. 821; **51**, 1889. p. 393; **101**, 1889. p. 220.)

Meconin $C_{10}H_{10}O_4$, welches neben Cotarnin als Spaltungsproduct des Narcotins entsteht, wenn man letzteres längere Zeit mit Wasser erhitzt, und welches fertig gebildet im Opium vorkommt, fand M. Freund auch in Hydrastis canadensis. Es wurde in geringer Menge erhalten beim Ausschütteln des Extractes der Wurzel von Hydrastis canadensis mit Aether. (**24**, 1889. p. 459; **19**, 1889. p. 371; **134**, 1889. p. 236.)

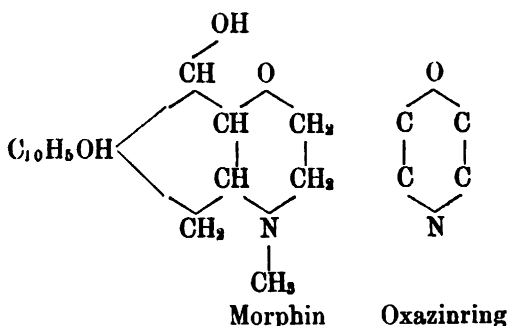
Zur Frage der *Constitution des Morphins* liegen mehrere Veröffentlichungen vor. Nach früheren Arbeiten steht es fest, dass der Stickstoff im Morphin als Glied eines ringförmig verketteten Atomcomplexes enthalten ist. Das Methylmorphinjodmethylat (Codeïnjodmethylat) lässt sich leicht schon durch Kochen mit Natronlauge in Methylmorphinmethin verwandeln; ferner konnte das Methylmorphinäthinmethylhydroxyd in Aminbasen und einen stickstofffreien Körper (Phenanthrenderivat) zerlegt werden. Der sich nebenbei bildende stickstoffhaltige Körper wurde von v. Gerichten und Schrötter für Methyläthylpropylamin, von Hesse für Trimethylamin erklärt. Da sich nun aus der Natur der basischen Spaltungsproducte feststellen lassen muss, ob der Stickstoff im Morphin methylirt ist, so hat L. Knorr zunächst diese Spaltungsproducte untersucht und gefunden, dass bei der Spaltung des Methylmorphinmethinmethylhydroxydes in der Wärme nur Trimethylamin, bei der Zersetzung des Methylmorphinmethins mit Essigsäureanhydrid dagegen ausschliesslich Dimethylamin als flüchtige basische Spaltungsproducte gebildet wird. Es ergiebt sich daraus die Gewissheit, dass von den drei C-Atomen des Morphins, deren Bindungsweise bisher noch unaufgeklärt war, eines als Methyl an den Stickstoff des Morphins gebunden ist,

Digitized by Google

dass das Morphin demnach keinen Pyridinkern enthalten kann, wenn man nicht annehmen will, dass derselbe sich in der sog. Peristellung des Phenanthrens befindet. (**24**, 1889. p. 181; **134**, 1889. p. 152; **51**, 1889. p. 263; **36**, 1889. p. 215; **133**, 1889. p. 489; **126**, 1889. p. 314.)

Zu gerade entgegengesetzten Ergebnissen sind Zd. H. Skraup und D. Wiegmann gelangt; dieselben erhielten bei der Spaltung des Morphins mit alkoholischer Kalilauge neben einem phenolartigen Körper, welchen sie als Dioxymorphin ansprechen, ein flüchtiges Amin, welches sich durch Vergleich mit einem eigens hierzu hergestellten Präparat als Aethylmethylamin $CH_3 . C_2H_5 . NH$ herausstellte. Beide Resultate lassen sich nicht mit einander in Einklang bringen. Nach den Knorr'schen Arbeiten würde an dem Stickstoff des Morphins nur eine Alkyl- und zwar eine Methylgruppe stehen, während nach den Ergebnissen von Skraup und Wiegmann der Stickstoff des Morphins nur mit einer Bindung am Phenanthrenrest stehen und mit seinen beiden anderen Valenzen zwei Alkylgruppen binden würde. (**84**, 1889. p. 101; **19**, 1889. p. 553; **51**, 1889. p. 265; **134**, 1889. p. 310; **90**, 1889. p. 278; **133**, 1889. p. 424. 489; **126**, 1889. p. 317.)

Nach weiteren Mittheilungen von L. Knorr entsteht bei der Behandlung des Methylmorphinmethins mit Essigsäureanhydrid neben Dimethylamin und Acetylmethyldioxyphenanthren noch ein stickstoffhaltiges Spaltungsproduct, welches für die Frage der Constitution des Morphins von grösster Bedeutung ist. Dasselbe wurde als β-Oxyäthyldimethylamin, ein Zwischenglied zwischen Oxyäthylamin und Cholin erkannt. Durch Einwirkung von Jodmethyl in ätherischer Lösung ging diese Base glatt in Cholin über. Knorr giebt für das Morphin nachstehende vorläufige Constitutionsformel an, in welcher der Rest $C_{10}H_5OH$ dem Phenanthrenkern angehört.



Morphin Oxazinring

Diese Formel deutet an, dass das Morphin keinen eigentlichen Pyridinkern, sondern einen modifizirten Pyridinkern enthält, welchen der Verf. Oxazinring nennt. Ob die physiologischen Eigenschaften diesem Oxazinringe zukommen, das zu entscheiden

Digitized by Google

hat der Verf. sich als nächste Aufgabe gestellt. Bereits ist von ihm ein einfacher Abkömmling eines solchen Ringes dargestellt und vielleicht — bringt uns eine nahe Zukunft Ueberraschungen durch dem Morphin chemisch nahestehende Substanzen von hypnotischer oder ähnlicher Wirkung. (**21**, 1889. p. 1113; **134**, 1889. p. 366; **99**, 1889. p. 759.)

Die Frage nach der *Grösse des Moleküls des Morphins* entscheidet E. Schmidt dahin, dass dasselbe nicht 34, sondern 17 Atome Kohlenstoff im Molekül enthält. Ebenso existiren nach Schmidt nur zwei Acetyl-Derivate des Morphins, nicht drei. Das Oxydimorphin enthält vier, das Apomorphin nur noch eine Hydroxylgruppe. (**36**, 1889. p. 590; **134**, 1889. p. 582; **133**, 1889. p. 683.)

Ueber die *Bestimmung von Morphin auf jodometrischem Wege* berichtete Holdermann. Derselbe untersuchte das Morphium in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel mit der Absicht, die reducirenden Eigenschaften des Morphiums dazu zu benutzen, seinen Werth auf titrimetrischem Wege zu bestimmen, da durch titrimetrische Bestimmung eine oft Fehlerquellen in sich schliessende gewichtsanalytische Methode umgangen werden könnte. Er hat versucht, ob es möglich ist, aus dem Verbrauch eines Oxydationsmittels einen Schluss auf die Umwandlung des Morphiums eben bei diesen Oxydationsvorgängen ziehen zu können und wandte sich bei seinen Versuchen zuerst der directen jodometrischen Oxydationsmethode zu. Die Resultate waren negativ, denn obwohl Morphium aus einer Auflösung von Jodsäure Jod frei macht, — was sich durch eine gelbe Färbung bemerkbar macht — so war es leider nicht möglich, den Endpunkt der Reaction genau zu fixiren und somit eine Methode von praktischem Werth zu begründen. Ebenso wenig praktisch wie die unbeständige Jodsäure zeigte sich die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Ermittlung des Reductionswerthes des Morphiums. Bessere Resultate erzielte er auf folgende Weise: Genau gewogene Mengen von Morphium wurden einer genau gewogenen Menge einer Chlormischung von bekanntem Chlorgehalt zugemischt und die eintretende Abnahme von Chlor, oder was demselben gleichwerthig ist, Jod in eine molekulare Beziehung zu der in Arbeit genommenen Menge Morphium gebracht. Zu diesem Zweck destillirte Verf. chemisch reines Kaliumbichromat mit Chlorwasserstoffsäure im Bunsen'schen, in der Vorlage reines Kaliumjodid enthaltenden Chlorabsorptionsapparat unter Zusatz von chemisch reinem Morphium. Durch die abgewogene Menge Kaliumbichromat wird aus der Salzsäure eine ganz bestimmte Menge Chlor freigemacht und dieses in Freiheit gesetzte Chlor macht in der in der Vorlage befindlichen Kaliumjodidlösung wieder eine ganz bestimmte äquivalente Menge Jod frei. Die Menge Chlor nun, welche von dem Morphium in Beschlag genommen wird, kann nicht in der Vorlage zur Wirkung kommen und kann bestimmt werden durch Titration des ausgeschiedenen Jods, welche so viel weniger Na-

Digitized by Google

triumthiosulfat verbrauchen wird, als Chlor von dem Morphium verbraucht wurde. Die Versuche und Berechnungen, die in einer grossen Tabelle niedergelegt sind, zeigten, dass je 1 Mol. Morphium, welches der Chlormischung zugesetzt war, genau 19 Mol. Jod weniger zur Annahme kommen liess. Verf. hält dies für bemerkenswerth, weil Morphium genau 19 Atome Wasserstoff enthält und dieser ja immer der Angriffspunkt für Chlor in statu nascendi ist, er ist also der Ansicht, dass sämmtliche Wasserstoffatome dem Morphium durch Chlor eliminirt werden, mit diesem Chlorwasserstoffsäure bilden, während das ganze Zusammenhalten des Morphiummoleküls aufhört. Verf. konnte aus dem ehemals Morphium enthaltenden Destillationsrückstand in der That kein Morphium mehr gewinnen, sondern nur eine harzige Masse. Er fasst die Resultate seiner Arbeit dahin zusammen, dass dadurch erstens ein Einblick in die Veränderungen des Morphiums beim Behandeln mit einer Chlormischung (Kaliumbichromat und Salzsäure) gegeben sei und zweitens wäre es nicht ausgeschlossen, auf dem angegebenen Wege recht wohl eine Methode zur volumetrischen Morphiumbestimmung zu erzielen, vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Morphium in ziemlich reiner Form vorliegt. Ob es sich grade für die praktischen Bedürfnisse der Apotheken eignet, z. B. zur Ermittlung des Morphiumgehaltes im Opium, lässt Verf. dahingestellt. (**36**, 1889. p. 579; **134**, 1889. p. 582; **133**, 1889. p. 653; **101**, 1889. p. 258.)

Zum *Nachweis von Morphin* lieferte L a m a l einen Beitrag. Derselbe hat die im thierischen Organismus auftretenden Zersetzungen des Morphins eingehender studirt und gefunden, dass sich das im Blut und Gewebe circulirende Morphin in Oxymorphin verändert, welches letztere durch den Harn ausgeschieden wird. Diese Oxydation kann so vollständig erfolgen, dass gar kein Morphin mehr im Harn nachgewiesen werden kann; es ist daher bei toxikologischen Untersuchungen behufs Aufsuchung von Morphin unbedingt nothwendig, im Blut, im Harn und im Gefässsystem nach Oxymorphin zu suchen, welches leichter nachzuweisen ist, als Morphin und für die Anwesenheit des letzteren entscheidend ist. (**75**, 1889. T. 19. p. 61; **36**, 1889. p. 216; **92**, 1889. p. 243 u. 259; **133**, 1889. p. 297; **101**, 1889. p. 72.)

Ausscheidung des subcutan eingespritzten Morphins durch den Magen. Nach den von A l t angestellten Versuchen wird nach subcutaner Einspritzung von Morphin ungefähr die Hälfte des eingespritzten Morphins durch den Magen ausgeschieden. Die Ausscheidung beginnt bereits nachweisbar nach 2¼ Minute, dauert ½ Stunde an, wird dann schwächer und hört nach 50 bis 60 Minuten ganz auf. Der Brechreiz nach subcutaner Morphin-Einspritzung tritt erst zu einer Zeit ein, in der Morphin bereits in den Magen ausgeschieden ist, und wird durch Ausspülung des Magens vermieden. Sonst sicher tödtliche Dosen subcutaner Morphin-Einspritzungen werden durch längere Zeit fortgesetzte Magenausspülungen ungefährdet vertragen. — Bei g e r i c h t l i c h-

Digitized by Google

chemischer Untersuchung einer vermuthlich durch subcutane Morphin-Einspritzung getödteten Person wird man daher nicht mehr, wie bisher, in dem Blute, wo ja nach Dragendorff einige Zeit nach der Einspritzung ein Nachweis nicht mehr gelingt, sondern in dem Magendarminhalt nach dem Morphin zu suchen haben. (**117**, 1889. p. 560; **36**, 1889. p. 484; **134**, 1889. p. 429; **92**, 1889. p. 607.)

Morphinhydrochlorid lässt die Pharm. Hungar. II nach folgender empfehlenswerthen Methode prüfen: 0,75 g Morphinhydrochlorid im 20 cc Wasser gelöst geben nach Zusatz von 20 cc $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung, einigen Tropfen Salpetersäure und nachherigem Erwärmen ein Filtrat, welches weder durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung noch von Salzsäure einen Niederschlag erleidet, sondern höchstens schwach milchig getrübt wird. Diese indirecte Moleculargewichtsbestimmung kann der immerhin unsicheren Titrirung mit Phenolphtaleïn vorgezogen werden. (**36**, 1889. p. 119.)

Ueber das *Verhalten von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser* liegen eine Reihe von Mittheilungen vor. Wie im Jahresber. 1888. p. 353 u. 354 berichtet, hatte Neuss darauf aufmerksam gemacht, dass sich aus Lösungen von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser (und auch Kirschlorbeerwasser) öfter ein Niederschlag abscheide. Neuss hielt diesen Niederschlag für cyanwasserstoffsaures Morphin, wogegen Flückiger bemerkte, dass eine solche Verbindung gar nicht existire und der betreffende Niederschlag wohl nichts anderes als Morphin sein möge, während andererseits Denner den Niederschlag als Oxydimorphin erkannte. H. Warnecke bestätigt dies auf Grund seiner neuesten Versuche und stimmt zugleich der Ansicht B. Fischer's bei, dass das Auftreten eines Niederschlages in einer Lösung von salzsaurem Morphin in Bittermandelwasser seinen Grund lediglich in der Alkalinität des Glases der Aufbewahrungsgefässe habe, indem die gegenwärtig mit Vorliebe gebrauchten weissen, gepressten Gläser aus einem sehr weichen Natronglase bestehen. Grüne, bezw. halbweisse, aus Kaliglas angefertigte Arzneifläschchen sind den weissen Gläsern zur Aufbewahrung von Alkaloïdlösungen (Morphin, Apomorphin, Physostigmin etc.) weit vorzuziehen. — Oxydimorphin wird als solches erkannt durch Molybdänschwefelsäure (Fröhde's Reagens), welche es zunächst intensiv blau, dann erst violett (Morphin) färbt. Eine Lösung von Oxydimorphin in 5 bis 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen auf dem Dampfbade intensiv grün (Morphin rosenroth); lässt man abkühlen und verdünnt mit etwa 3 cc Wasser, so geht die grüne Färbung in eine rothe über, dann verschwindet auch diese und man beobachtet gleichzeitig die Ausscheidung von schwefelsaurem Oxydimorphin in Form eines weissen Niederschlages.

C. Neuss bemerkt zu den Auslassungen Warnecke's, dass die Abscheidung unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes oft schon in 24 Stunden erfolge, so dass die weit langsamer eintretende Mitwirkung des Glasalkalis ausgeschlossen erscheine; um grössere

Digitized by Google

Haltbarkeit derartiger Lösungen zu erzielen, sei die Hauptsache, dieselben in dunklen Gläsern zu dispensiren bezw. aufzubewahren. — H. Warnecke entgegnet hierauf von Neuem, dass er als das Hauptagens für das Zustandekommen der Reaction die Alkalität weichen Glases und nicht das Licht ansehen müsse, ohne indes demselben eine wichtige Rolle bei diesem Process absprechen zu wollen; die Vorführung von Beobachtungen, die unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes gemacht worden seien, habe jedoch keinen Zweck, da es in praxi wohl keinem Patienten einfallen dürfte, seine ihm vom Arzte verordneten Morphintropfen dem directen Sonnenlichte auszusetzen. — C. Neuss bleibt in seiner nochmaligen Erwiderung dabei stehen, dass sich sorgfältig bereitete Lösungen wochenlang in den verschiedensten Glassorten unverändert halten, sobald sie durch die Glassorte selbst oder durch sonstigen Abschluss vor Licht geschützt werden, und empfiehlt auf Grund seiner Versuche wiederholt die Dispensation der Morphinlösungen in dunklen Gläsern. (**134**, 1889. p. 5, 66, 81, 105; **36**, 1889. p. 87; **133**, 1889. p. 27; **19**, 1889. p. 125, 230.)

Auch M. Lamal berichtet über die Veränderungen wässeriger Morphinlösungen und zwar wie folgt: 1. Die Lösungen reiner Morphinsalze in destillirtem Wasser halten sich unveränderlich, wenn sie vor Licht und Staub geschützt aufbewahrt werden. 2. Ein trübes Aussehen dieser Lösungen ist durch die Entwickelung von Mikroorganismen bedingt. 3. Gelbfärbung, saure Reaction und sich abscheidende Krystalle haben die Einwirkung des Lichtes oder organischer Fermente zur Ursache. 4. Die gelbe Färbung wird hervorgerufen durch die Umwandlung des Morphins in eine amorphe Substanz, die das Morphetin von Marchand zu sein scheint. 5. Die Krystalle entstehen durch Oxydation des Morphins zu Oxymorphin. 6. Die saure Reaction rührt von dem gebildeten Morphetin und den Oxymorphinsalzen her. 7. Es bildet sich in den wässerigen Morphinsalzlösungen kein Apomorphin. (**75**, 1889. T. 19. p. 61; **19**, 1889. p. 478; **36**, 1889. p. 88; **134**, 1889. p. 57.)

Ueber einige Fälle von Morphinabscheidungen in Bittermandelwasser wurde auch berichtet in **134**, 1889. p. 451. Kr. hält es nicht für ausgeschlossen, dass die Qualität des Bittermandelwassers und atmosphärische Einflüsse (Gewitter u. s. w.) mitwirken.

Von L. Reuter angestellte Versuche haben zweifellos ergeben, dass das Licht als wichtigster Factor bei der Bildung der Ausscheidungen zu betrachten und ein durch Einwirkung des Lichtes oder, was im vorliegenden Falle auf dasselbe herauskommt, ein durch die Länge der Zeit modificirter Bestandtheil des Bittermandelwassers als Agens anzusehen ist. Dass die Alkalinität des Glases nicht die Ursache der Ausscheidungen ist, wurde dadurch bewiesen, dass Lösungen von Morphinhydrochlorid in destillirtem Wasser, auch wenn sie directem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, keinerlei Ausscheidungen zeigten

Digitized by Google

und nur schwach gelblich geworden waren durch Bildung kleiner Mengen von Morphetin, welches, wie Marchand gezeigt hat, in Wasser löslich, in Ammoniak wenig löslich ist, durch Bleiacetat nicht gefällt und durch Alkalien gefärbt wird. Lösungen von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser dagegen zeigten schon nach kurzer Einwirkung des Sonnenlichtes Abscheidungen, in weissen Gläsern in höherem Grade als in dunklen braunen Gläsern. Gleiche Lösungen im Dunklen aufbewahrt, blieben zwar etwa 14 Tage frei von Abscheidungen, aber von da ab nahmen dieselben ihren Anfang und waren nach mehreren Wochen in reichlichem Masse vorhanden. — Verfasser suchte nun noch zu erforschen, welcher Bestandtheil des Bittermandelwassers als nächste Ursache der Ausscheidungen anzusehen ist. Linde hat gezeigt (vgl. Archiv Bd. 225. p. 779), dass Bittermandelwasser, wenn schnell destillirt, einen höheren Gehalt an gebundener Blausäure, d. i. an Benzaldehydcyanhydrin, besitzt und dass letzteres sich allmälig zersetzt in freie Blausäure, Benzaldehyd und andere derivative Producte. Verfasser hat nun in einer Reihe von Versuchen die Einwirkung von freier Blausäure auf Morphinlösungen, von freier Blausäure und freiem Benzaldehyd, von Benzaldehyd allein, von Benzaldehydcyanhydrin, und endlich von Benzaldehydcyanhydrin, freiem Benzaldehyd und freier Blausäure auf Morphinlösungen beobachtet und ist zu folgenden Schlüssen gelangt: 1. Die Morphinhydrochloridmoleküle sind in so feiner Vertheilung in Lösung, gleichwie die in derselben Lösung befindlichen Benzaldehydcyanhydrinmoleküle, dass es nur einer geringen molekülveränderten Einwirkung auf letztere bedarf, um auch die benachbarten Morphinmoleküle zu verändern. 2. Blausäure ist nicht direct als Factor bei dieser Einwirkung anzusehen, vielmehr spielt 3. Benzaldehyd bei der Abscheidung des Morphinhydrochlorids in Form reinen Morphins und Umsetzung des letzteren in Oxydimorphin und Morphetin unter Einwirkung von Licht und Zeit eine wichtige Rolle. 4. Blausäure, wie Benzaldehyd in Form von Benzaldehydcyanhydrin, sind als Zusatzfactoren von Morphinlösungen zu betrachten, erstere indirect, letzteres direct. 5. Alle Processe gehen im Sonnenlichte schneller und intensiver vor sich; in gleicher Weise vollziehen sich dieselben aber bei grösserem Zeitaufwande auch im Dunkeln. **51**, 1889. p. 279; **19**, 1889. p. 800; **134**, 1889. p. 538; **36**, 1889. p. 514; **133**, 1889. p. 599.)

Ueber Morphinbestimmung im Opium s. unter Opium p. 80.

Narceïn. Der Schmelzpunkt des Narceïns wurde von Pelletier, dem Entdecker desselben, zu 92°, später aber von den meisten Seiten zu 145° angegeben; veranlasst durch die verschiedenen Angaben hat E. Merck dieses Alkaloïd einer näheren Untersuchung unterworfen. Verfasser fand, dass von den im Handel befindlichen Sorten von Narceïn die meisten zwischen 150 und 160° schmelzen, manche noch eine grössere Differenz zeigen,

Digitized by Google

stellte aber auch zugleich fest, dass das käufliche Narceïn nicht die freie Basis allein ist, sondern neben letzterer erhebliche Mengen von salzsaurem Salz (in dem einen Falle von 14,5 %), in selteneren Fällen auch essigsaures und schwefelsaures Salz enthält. Wirklich reines Narceïn konnte Merck nur aus dem von ihm selbst dargestellten Narceïnum hydrochloricum puriss. (durch Abscheidung aus der wässerigen Lösung mittelst Ammoniak, kohlensauren oder kaustischen Alkalien) erhalten. Ein solches chemisch reines Narceïn schmilzt bei 170—171° unter Gasentwickelung, was anzeigt, dass die Schmelztemperatur zugleich die Zersetzungstemperatur des Alkaloïds ist; es besitzt, entgegen früheren Angaben, schwach alkalische Reaction und zeigt so grosse Verwandtschaft zu Säuren, dass es im feuchten Zustande Spuren von Salzsäure schon aus der Luft anzieht. (**38**, 1889. p. 525; **36**, 1889. p. 357; **19**, 1889. p. 510; **134**, 1889. p. 284; **133**, 1889. p. 295.)

Plugge bemerkt hierzu, dass Narceïn ebenso wie Narcotin und Papaverin eine sehr schwache Base ist und fast gar keine Verwandtschaft zu Säuren besitzt; Narceïn röthet Lackmus nicht, und die Säure in den Salzen des Narceïns, wie der beiden anderen Basen, kann direct mit Lackmus titrirt werden, gerade so wie in Lösungen freier Säuren. Narceïn lässt sich aus saurer Lösung mit Chloroform ausschütteln. Als Unterschiede zwischen den schwachen und starken Opiumbasen (Morphium, Codeïn und Thebaïn) giebt Plugge noch folgende an: Die starken Basen werden nicht gefällt durch die Alkalisalze der organischen Säuren (Acetate, Oxalate, Tartrate, Benzoate u. s. w.), während die schwachen Basen gefällt werden. Nach seinem Verhalten zu den Alkalichromaten, zu Kaliumferro- und -ferricyanid scheint Narceïn zu den schwachen Basen zu gehören. Das zu den Versuchen Plugge's verwandte Narceïnhydrochlorid stammte von Merck (aus dem Jahre 1886) und erwies sich als durchaus rein. (**91**, 1889. Nov.; **36**, 1889. p. 761.)

Meconarceïn. Das von Laborde als Ersatz des Morphiums empfohlene „Meconarceïn“ wurde in deutschen Journalen durchweg als ein Gemenge verschiedener Opiumbestandtheile angesehen. Wie Th. Schuchardt in Görlitz mittheilt, ist dies nicht zutreffend. Das von ihm dargestellte Meconarceïn besitzt den constanten Schmelzpunkt von 110° C. (Narceïn = 145° C.) und die Formel $C_{30}H_{33}NO_{16}$ bezw. $C_{23}H_{29}NO_9 . C_7H_4O_7$. Aus der letzteren geht hervor, dass das Meconarceïn seiner chemischen Zusammensetzung nach als meconsaures Narceïn aufzufassen ist. (**134**, 1889. p. 39.)

Ueber Meconarceïn hat E. Merck Untersuchungen angestellt und Folgendes hierüber berichtet: Das Merconarceïn wird als eine neutrale gelbe Lösung, welche in Glasröhren eingeschlossen ist, unter dem Namen „Solution sterilisée et titrée d'alcaloides méco-narcéiques“ in den Handel gebracht. Beim Oeffnen bemerkt man einen starken Geruch nach Kampher, welcher jedenfalls zum

Digitized by Google

Zweck der Sterilisirung zugesetzt ist. Von den dem Opium entstammenden therapeutisch wichtigen Alkaloïden wurden mit Sicherheit nachgewiesen Codeïn, welches ein Drittel bis die Hälfte der Gesammt-Alkaloïdmenge (0,005 g pro 1 cc) ausmacht, und Narceïn, jedoch in geringerer Menge als Codeïn. Die Basen sind an eine in Aether lösliche Säure gebunden, zu deren Erkennung das vorhandene Material nicht ausreichte. Meconsäure wurde nicht gefunden. Das von einer deutschen Firma unter dem Namen Meconarceïn in Form eines weissen Pulvers in den Handel gebrachte Präparat, welches die Formel $C_{30}H_{33}NO_{16}$ bezw. $C_{23}H_{29}NO_9 . C_7H_4O_7$ haben sollte und dieser entsprechend für meconsaures Narceïn erklärt wurde, ist nach Merck ein mechanisches Gemenge von Meconsäure und Narceïn, dessen Schmelzpunkt bei 110° liegt. Versucht man die Mischung in Lösung zu bringen, so tritt chemische Bindung ein; das umkrystallisirte Product schmilzt bei etwa 126° unter Zersetzung (Gasentwickelung). — Das von Merck selbst dargestellte neutrale meconsaure Narceïn ist ein Pulver von citronengelber Farbe, in kochendem Wasser ziemlich löslich, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in 50%igem Weingeist. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 126°, ist also mit der aus oben erwähntem Gemenge dargestellten Verbindung identisch. Das Salz reagirt, wie alle, auch die chemisch neutralen Narceïnsalze, sauer. Es wird dargestellt durch Vereinigung von 1 Molekül Meconsäure mit 1 Molekül Narceïn. Da Narceïn eine einsäurige Basis ist, Meconsäure dagegen eine zweibasische Säure, so müsste eigentlich das neutrale meconsaure Narceïn 2 Moleküle Narceïn und 1 Molekül Meconsäure in sich vereinigen. Versucht man aber eine derartige Verbindung herzustellen, so zeigt sich, dass aus der Lösung zunächst gelbe Nadeln anschiessen, nachher weisse, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Schüppchen; erstere sind reicher an Meconsäure als die Schüppchen. Ein völlig homogenes Product kann, wie erwähnt, nur aus 1 Molekül Meconsäure und 1 Molekül Narceïn erhalten werden. (**134**, 1889. p. 90; **19**, 1889. p. 230; **36**, 1889. p. 105; **101**, 1889. p. 95.)

Narkotin ist nach Untersuchungen von W. Roser ein Meconinhydrocotarnin und ist ebenso wie auch das Hydrastin nahe verwandt mit einem anderen Opiumalkaloïd, dem Papaverin, beide Opiumalkaloïde sind Derivate eines Benzylisochinolins. (**7**, 1889. Bd. 254. Hft. 3; **134**, 1889. p. 788.)

Nicotin. Eine neue Methode zur *quantitativen Bestimmung des Nicotins* hat M. Popovici angegeben. Die nach dem Kissling'schen Verfahren (Pharm. Centralh. XXIII. p. 81) erhaltene ätherische Nicotinlösung wird mit 10 cc einer concentrirten salpetersauren Phosphormolybdänsäurelösung geschüttelt und die über dem entstehenden Niederschlag befindliche Flüssigkeit abgegossen. Der Niederschlag wird in 50 cc Wasser gebracht, das Nicotin durch Zusatz von 8 g feingevulvertem Baryumhydroxyd in Freiheit gesetzt und die filtrirte wässerige Lösung des Nicotins

Digitized by Google

im Polarisationsapparat geprüft. Die nöthige Tabelle zur Berechnung des Nicotins ist auf Grund empirischer Versuche festgestellt. Die Resultate stimmen mit denen nach Kissling's Methode sehr befriedigend überein. Ausführliche Mittheilungen siehe in **129**, XIII. 5; **19**, 1889. p. 558; **38**, 1889. p. 148; **133**, 1889. p. 314.

Saures Nicotintartrat. Im Gegensatze zu den bisher bekannten, schwierig krystallisirenden und daher schlecht zu handhabenden Nicotinsalzen hat H. Dreser das saure Nicotintartrat als ein sehr gut krystallisirendes und daher wohl charakterisirtes Salz erkannt. Zur Darstellung desselben fügt man zu reinem Nicotin eine heisse, concentrirte, filtrirte, alkoholische Weinsäurelösung, wobei sich das saure Tartrat als weisser Sirup ausscheidet. Nach dem Erkalten fügt man noch etwas Weinsäurelösung hinzu, so lange durch diesen Zusatz noch eine milchige Abscheidung erfolgt, und fällt die letzten Reste der in der alkoholischen Lösung gelösten Antheile des Salzes durch Zusatz von Aether. Der Niederschlag wird alsdann heiss in Alkohol gelöst, von den während des Erkaltens sich abscheidenden harzigen Verunreinigungen abfiltrirt und die Ausscheidung des Salzes durch Aetherzusatz befördert, worauf man es in hübschen Krystallbüscheln erhält. Der Nicotingehalt des Salzes beträgt 32,53 %. Die Formel wurde durch die Analyse zu $C_{10}H_{14}N_2(C_4H_6O_6)_2 + 2H_2O$ festgestellt. (**19**, 1889. p. 266; **134**, 1889. p. 315; **133**, 1889. p. 346.)

Papaverin. Ein *Additionsproduct von Papaverin mit Phenacylbromid* stellte E. v. Seuther dar. Ferner erhielt derselbe noch eine Base, welche er Phenacylpapaveriniumoxyd nennt, aus dem Papaverinphenacylbromid, indem er eine Lösung desselben mit verdünnter Natronlauge in nicht zu grossem Ueberschusse versetzte. Es fällt ein orangerother voluminöser Niederschlag, welcher sich in der Kälte sehr wenig, in Alkohol mit rother Farbe löst; beim Erwärmen tritt rasch Entfärbung ein, der Körper löst sich völlig und beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Phenacylpapaveriniumoxyd ($C_{20}H_{21}NO_4$, $C_6H_5COCH_2)_2O$ in farblosen Krystallnadeln aus. Es ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung zeigt eine schöne blauviolette Fluorescenz. (**84**, IX. 1035; **19**, 1889. p. 178.)

Papaverinsäure $C_{16}H_{13}NO_7$ erhielt S. Goldschmiedt durch Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung. Sie ist eine zweibasische Säure, deren aus Wasser erhaltene Krystallnadeln 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches sie beim längeren Lagern an der Luft oder schneller beim Erwärmen auf 100° verlieren. Mit H. Strache zusammen hat G. die Pyropapaverinsäure ($C_{15}H_{13}NO_5$) durch Schmelzen der Papaverinsäure erhalten (CO_2 Verlust), deren Lösung mit überschüssigem Ammoniak auf Zusatz einer Calciumchloridlösung das mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirende Kalksalz der Pyro-

Digitized by Google

papaverinsäure $(C_{15}H_{12}NO_{5})_2Ca + 4H_2O$ bildet. Dieses Salz bildet haarfeine Büschelchen, während das auf analoge Weise erhaltene Baryumsalz bei mikroskopischer Betrachtung quadratische Täfelchen darstellt. (**134**, 1889. p. 788.)

Piperidin. Wie im Jahresber. 1888. p. 96 mitgetheilt wurde, glaubte Johnstone dem Piperidin die scharfen Eigenschaften des Pfeffers zuschreiben zu müssen, ist jedoch darin im Irrthum, da die Schärfe des Pfeffers auf seinen Gehalt an Pfefferharz beruht. Wenn man übrigens bedenkt, dass das in den genannten Pfeffersorten in reichen Mengen vorhandene Piperin beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Piperinsäure und Piperidin zerfällt, so dürfte das letztere wohl als ein bei den Arbeiten des Verf. gebildetes Spaltungsproduct des Piperins und nicht als in den Pfeffersorten präformirt aufzufassen sein. (**134**, 1889. p. 4.)

Diesen Einwürfen gegenüber theilt W. Johnstone mit, dass er das präformirte Piperidin durch einfache Destillation der Pfeffersorten mit Wasser abgeschieden und im Destillat durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure bestimmt habe. Wenn also irgend eine Zersetzung des Piperins in Piperidin und Piperinsäure stattgefunden haben sollte, so musste sie — da reines Piperin durch Wasserdämpfe nicht gespalten wird — etwa durch ein bisher noch nicht bekanntes Ferment erfolgt sein, oder aber es müsste noch ein anderes Alkaloïd vorhanden sein, welches leichter als Piperin gespalten wird. Merkwürdiger Weise hält der Verf. auch die Behauptung aufrecht, das Piperidin sei das scharfe Princip des Pfeffers. (**42**, 1889. p. 369; **134**, 1889. p. 235.)

Solanin. Krystallinisches und amorphes Solanin sind nach Untersuchungen von R. Firbas ganz verschiedene Körper. Behufs Darstellung wurden frische Kartoffeltriebe zu einem Brei zerstampft und 12 Stunden lang mit 2%iger Essigsäure digerirt. Die Flüssigkeit wurde abgepresst, auf ungefähr 50° erwärmt und in der Wärme mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und durch Kochen mit 85%igem Weingeist am Rückflusskühler ausgezogen. Dem heiss abfiltrirten Weingeist wurde noch soviel Salmiakgeist zugefügt, dass eben eine schwache Trübung sichtbar wurde. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich ein Gemenge von Solanin und Solaneïn aus, welches durch oftmaliges Umkrystallisiren aus 85%igem heissen Weingeist in vollständig reines, in feinen Nadeln krystallisirendes Solanin und in vollständig amorphes Solaneïn zerlegt wurde. Aus 200 kg frischer Kartoffeltriebe erhielt Verfasser 27 g Solanin und 35 g Solaneïn. Das Solanin bildet nadelförmige Kryställchen, schmilzt bei 244°, ist leicht löslich in 85%igem heissen Weingeist, schwieriger in absolutem Alkohol und Aether, fast gar nicht in Chloroform und Petroleumäther. Es hat die Zusammensetzung $C_{52}H_{93}NO_{18}$ und wird durch Salzsäure in Solanidin und Zucker gespalten. Das Solaneïn stellt eine

Digitized by Google

vollständig amorphe, hornartige, gelblich gefärbte Masse dar. Es schmilzt bei 208°, ist in 85%igem heissen Weingeist leichter löslich als Solanin, hat die Formel $C_{52}H_{83}NO_{18}$ und wird durch Salzsäure gleichfalls in Solanidin und Zucker gespalten. Die Spaltungsproducte sind also bei beiden Basen dieselben; nur die Mengenverhältnisse sind andere. Das Solanidin $C_{40}H_{61}NO_2$ wurde durch Umkrystallisiren aus Aether in Form von langen farblosen Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 191° zeigten. (**84**, 1889. p. 541; **134**, 1889. p. 657; **19**, 1889. p. 1037; **92**, 1889. p. 498.)

Strychnin. Zur *Trennung des Strychnins von Brucin* veröffentlichte J. E. Gerock eine Methode, welche darauf beruht, dass Brucin durch Salpetersäure von 1,056 spec. Gew. verhältnissmässig leicht oxydirt wird unter Bildung eines nicht basischen Körpers, während Strychnin bei der Behandlung mit Salpetersäure der gleichen Stärke unverändert bleibt. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Die beiden Alkaloïde, Strychnin und Brucin, werden auf dem Dampfbade aus möglichst neutraler Lösung mittelst Pikrinsäure als Pikrate gefällt. Nach einiger Ruhe sammelt man die Pikrate auf einem tarirten Filter, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser ab, bis dieses farblos abläuft, trocknet ihn bei 105° C. und wägt ihn. Man klopft nun den Niederschlag so gut wie möglich vom Filter in ein Becherglas und giebt warme Salpetersäure von 1,056 spec. Gewicht mehrere Male durch das Filter, um das vorhandene Brucinpikrat zu zerstören. Diese Salpetersäure wird nun zur Hauptmenge des Niederschlages gebracht und damit einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Alsdann wird genau neutralisirt, mit einer Spur Essigsäure versetzt (Strychninpikrat ist sowohl in Salpetersäure als in Alkalien löslich, dagegen in sehr verdünnter Essigsäure fast unlöslich); nach dem vollständigen Erkalten wird das zurückbleibende pikrinsaure Strychnin auf das schon vorher benutzte Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 105° C. gewogen. Das Brucin berechnet sich aus der Differenz beider Gewichte. Die mitgetheilten Beleganalysen stimmen auf 2—3%, also sehr genau. — Gelegentlich dieser Versuche hat Verf. auch festgestellt, dass durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,2—1,3 spec. Gew. auf Strychnin thatsächlich Pikrinsäure entsteht. Eine dahingehende Angabe war von Shenstone gemacht, von Loebisch und Schoop aber als unzutreffend erklärt worden. (**19**, 1889. p. 158; **134**, 1889. p. 194; **36**, 1889. p. 256; **133**, 1889. p. 151; **51**, 1889. p. 187.)

Beiträge zur *Kenntniss des Strychnins* gab K. Garzarolli. Derselbe hat dargestellt und beschrieben das Benzylstrychniliumchlorid, -nitrat und -hydroxyd. (**84**, 1889. p. 1; **19**, 1889. p. 463; **126**, 1889. p. 315.)

Nach Ihl giebt *essigsaures Brucin* in sehr verdünnter Lösung mit Bleisuperoxyd, nicht mit Mangansuperoxyd, rosarothe Färbung. (**38**, 1889. p. 95.)

Digitized by Google

Ueber das Verhältniss von Strychnin und Brucin in den Strychnospräparaten siehe Extracte (Galen. Präparate).

Theobromin. Unter die Bezeichnung *Diuretin* brachte die chemische Fabrik von Knoll & Co. in Ludwigshafen eine neue Form von Theobromin, das Theobromin-Natriosalicylicum in den Handel, welches nach den therapeutischen Versuchen von Gram folgende Vorzüge vor dem Theobromin äussert. 1. Theobromin ist ein Diureticum, welches diuretische Wirkungen durch directe Beeinflussung der Niere hervorruft, wie solches v. Schroeder für Coffeïn und Theobromin nachgewiesen hat. 2. Es unterscheidet sich das Theobromin vom Coffeïn dadurch, dass es nicht central erregend wirkt, also nicht wie Coffeïn Schlaflosigkeit, Unruhe etc. verursacht, welche der Nierenwirkung ungünstig und Grund der unsicheren Wirkung des Coffeïns sind. Das Theobromin ist gewissermassen ein Coffeïn, dem die centrale Wirkung fehlt, während es die Nierenwirkung noch ganz besitzt, also ein reines Nierenmittel ist. 3. Das Theobromin hat bei Nieren- und Herzleiden gute Diuresen bewirkt auch in Fällen, wo Digitalis und Strophanthus wirkungslos waren. 4. Freies Theobromin ist zur Verwendung ungeeignet. Dasselbe, welches erst in ca. 1600 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur löslich ist, wird zu schwer resorbirt und erregt leicht Erbrechen. Als die geeignetste Form fand Gram das Theobromin-Natrio-salicylicum („Diuretin"), bei dessen Gebrauch selbst bei sehr schwächlichen Kranken keinerlei unangenehme Nebenwirkungen beobachtet wurden. Verordnung des Diuretins: Einzeldose 1,0, Tagesdose ca. 6,0. Das Diuretin stellt ein weisses Pulver dar; es löst sich in weniger als der Hälfte seines Gewichts Wasser beim Erwärmen auf und bleibt beim Erkalten gelöst. Sowohl Pulver wie Lösung sind gut verschlossen aufzubewahren! (**36**, 1889. p. 736; **134**, 1889. p. 761.)

Theophyllin. Ueber diese von A. Kossel aus dem Thee dargestellte Base siehe Jahresber. 1888. p. 365; ebenso **129**, XIII. p. 3; **19**, 1889. p. 467; **92**, 1889. p. 57; **126**, 1889. p. 398, wo auch die Darstellung beschrieben ist.

Ulexin, das Alkaloïd von Ulex europaeus, haben Gerrard und Symons näher untersucht. Ulexin ist leicht löslich in Chloroform und kann aus der Chloroformlösung beim Verdunsten in farb- und geruchlosen Krystallen erhalten werden. Die Krystalle sind anhydrisch und sehr hygroskopisch. Ulexin ist unlöslich in Aether, schmilzt bei 151° C., giebt bei 171° C. ein offenbar aus einem Zersetzungsproducte bestehendes Sublimat und zersetzt sich völlig unter Verkohlung bei 175° C. Ulexin ist eine starke Base; es fällt Cocaïn, Chinin, Strychnin aus ihren Salzlösungen und macht auch Ammoniak frei; es löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Färbung. Löst man dagegen Ulexin in Salpetersäure und fügt einen Tropfen H_2SO_4 hinzu, so bildet sich um die eingetropfte H_2SO_4 ein gelber bis rother Ring. Concentrirte Ulexinlösungen werden durch Ferri-

Digitized by Google

chlorid roth gefärbt; die Färbung verschwindet jedoch beim Verdünnen mit Wasser. Brom erzeugt in Ulexinlösungen einen weissen Niederschlag, wahrscheinlich von Monobromulexin. Das reine Alkaloïd führte bei der Elementaranalyse zur Formel $C_{11}H_{14}N_2O$; das Platinsalz enthielt 24,52 % Platin. — Tribromulexin, $C_{11}H_{11}Br_3N_2O$, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 55,41 % Brom. Die physiologische Prüfung des Ulexins wurde von Bradford ausgeführt, welcher fand, dass das Ulexin ein Nerven- und Muskelgift von starker Wirkung sei; ebenso beeinflusst Ulexin die Respiration in hohem Masse unter Erhöhung der arteriellen Spannung und Hervorrufung von Diurese. Pinet hält nach diesen Beobachtungen das Ulexin für ein Gegengift des Strychnins; Fenwick endlich spricht sich noch über die mächtige diuretische Wirkung des Ulexins aus. — Gerrard und Symons haben in den Rückständen von der Ulexindarstellung eine zweite Base — im Gegensatz zu Ulexin löslich in Aether — gefunden. Von derselben konnten aus Mangel an Material nur einige krystallinische Salze hergestellt werden, auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass ein Zersetzungsproduct des Ulexins vorlag. (**91**, 1889. p. 1029; **19**, 1889. p. 861; **134**, 1889. p. 429; **133**, 1889. p. 438; **126**, 1889. p. 427; **101**, 1889. p. 196.)

VI. Bitterstoffe.

Aloïn. Nicht aus allen Aloësorten kann man das Aloïn — wie bei der Barbadosaloë — durch einfaches Auskochen mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser krystallisirt abscheiden. J. Woodruff giebt folgende Vorschriften für die einzelnen Aloësorten: Barbadosaloë wird auf dem Wasserbade mit 3—4 Volumen Amylalkohol extrahirt. Aus dem klaren Filtrat scheidet sich während des Erkaltens das Aloïn als amorphes gelbes Pulver aus, das durch Auflösen in heissem Wasser von anhaftendem Harz befreit wird und alsdann auch nadelförmig krystallisirt. Socotrinaaloë wurde mit der 6—7fachen Menge Amylalkohol ausgezogen. Beim Abkühlen schied sich zuerst in Lösung gegangenes Harz ab. Nachdem dies beseitigt war, wurde 24 Stunden bei Seite gestellt, worauf sich besonders an den Seitenwandungen des Gefässes reines Aloïn in Krystallen abgesetzt hatte. Am Boden des Gefässes hatte sich ein Gemenge von Aloïn mit Harz ausgeschieden, aus welchem das Aloïn durch Auskochen mit Wasser oder das Harz durch Ausziehen mit Aether entfernt werden konnte. Natalaloë wurde wie Socotrinaaloë behandelt; doch erwies es sich als practisch, zur Entfernung des Harzes aus dem Rohaloïn dasselbe mit Schwefelkohlenstoff anstatt mit Aether auszuziehen. (**91**, 1889. p. 774; **134**, 1889. p. 341; **99**, 1889. p. 490; **133**, 1889. p. 404.)

Cephalanthin. Zur Darstellung dieses Bitterstoffes wird nach E. Claassen die Cephalanthusrinde, welche beiläufig nach Hattan

Digitized by Google

neben einer fluorescirenden Säure einen saponinartigen Körper, Gerb- und Bitterstoff enthalten soll, mit Kalkmilch digerirt und die Filtrate mit Kohlensäure behandelt. Nachdem auf diese Weise saure Verunreinigungen (Harze) entfernt sind, wird der Bitterstoff mit Salzsäure ausgefällt und durch Alkohol und Aetherbehandlung gereinigt. Man erhält so ein weisses amorphes Pulver, welches anfangs geschmacklos ist, nach einiger Zeit aber stark bittern Geschmack hervorruft. Es löst sich kaum bezw. schwer in kaltem wie in heissem Wasser, leicht in Alkohol und in starkem Aether. Der saure Charakter des Cephalanthins (Cephalanthinsäure) äussert sich dadurch, dass die wässerige Lösung sauer reagirt und dass sich der Körper in wässerigen Alkalien leicht auflöst. Cephalanthin giebt beim Erwärmen mit Salpetersäure orangegelbe Färbung. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schnell orange, dann braunroth und rothbraun. Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird das Cephalanthin augenscheinlich unter Bildung von Zucker gespalten, so dass es für ein Glykosid anzusehen ist. Eine Formel für seinen Bitterstoff giebt der Verf. nicht an. (**101**, 1889. p. 131; **134**, 1889. p. 384; **133**, 1889. p. 392.)

Studien über Quercetin und dessen Derivate veröffentlichte J. Herzig. Verf. berechnet aus der Analyse des Acetylmethylquercetins das Mol.-Gew. von 776 und kommt dementsprechend zu der Ansicht, dass von den aufgestellten Formeln für das Quercetin nur diejenige von Löwe $C_{15}H_{12}O_7$ als zutreffend angesehen werden kann, ohne sich jedoch schon jetzt für die Richtigkeit derselben fest zu entscheiden. Ferner findet Verf., dass das Rhamnetin in naher Beziehung zu dem Quercetin steht und als Dimethylquercetin aufzufassen ist. (**33**, 1888. p. 1269; **36**, 1889. p. 360.)

Santoninoxim. Um die Unannehmlichkeiten zu vermeiden, welche beim Gebrauche des Santonins als wurmtreibendes Mittel sich sehr häufig einstellen und auf leichten Vergiftungen beruhen, schlägt Coppola vor, das Santonin durch Santoninoxim zu ersetzen. Die beste Herstellungsweise desselben ist nach P. Gucci folgende: 5 Th. Santonin werden mit 4 Th. Hydroxylammoniumchlorid und 50 Th. 90 %igem Alkohol 6—7 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure wird der Mischung 3 bis 4 Th. Calciumcarbonat von Anfang an zugesetzt. Das heisse Filtrat wird in 4 bis 5 Vol. fast siedend heissen Wassers gegossen, worauf sich das Santoninoxim in weissen Nädelchen abscheidet. Das Santoninoxim schmilzt bei 216 bis 217°, ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kalten Alkalien und unzersetzt löslich in heissen wässerigen oder alkoholischen Alkalien, aus welchen Lösungen es durch Säuren wieder gefällt wird. (Gaz. chimica. 1889. p. 367; Répertoire de Ph. 1889. p. 257; **36**, 1889. p. 435 u. 719; **134**, 1889. p. 370; **133**, 1889. p. 710.)

Digitized by Google

VII. Glykoside.

Coronillin $C_7H_{12}O_5$ haben Schlagdenhauffen und Reeb aus Coronilla scorpioïdes dargestellt. Dasselbe bildet ein gelbliches, sehr bitter schmeckendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aceton und Amylalkohol leicht, in Chloroform und in Aether sehr wenig löslich ist. Als charakteristische Reaction wird angegeben, dass Coronillin sich in conc. Schwefelsäure zunächst mit dunkelorangegelber Farbe löst, und dass die Farbe der Lösung nach einigen Minuten in blutroth und hierauf in Blau und Grün übergeht Aehnliche Reactionen treten ein, wenn der Lösung in conc. Schwefelsäure Oxydationsmittel zugefügt werden. — Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet sich das Coronillin in Zucker und einen harzartigen Körper, welcher Coronilleïn $C_8H_{18}O_7$ genannt wird. (Nouv. reméd. 1888. p. 558; **38**, 1889. Rep. p. 11; **134**, 1889. p. 89; **92**, 1889. p. 121; **133**, 1889. p. 94.)

Ueber den *therapeutischen Werth des Coronillins* berichteten Cardot sowie Spillmann. (**103**, 1889. p. 615; **134**, 1889. p. 663; **19**, 1889. p. 1052.)

Evonymin. Mit Rücksicht darauf, dass gerade die grünen Evonyminsorten von ausserordentlich wechselnder Zusammensetzung sind und augenscheinlich ausschliesslich zum Export dargestellt werden, wird empfohlen, künftig nur das braune Evonymin zu verwenden und für dieses nachfolgende Prüfungen festzusetzen: 1. Es gebe nicht mehr als 15 % Asche. 2. Es enthalte nicht weniger als 60 % in Alkohol lösliche Antheile; beim Verdampfen des alkoholischen Auszuges hinterbleibe kein ölartiger Körper. 3. Wasser entziehe dem trocknen Evonymin höchstens 40 % an löslichen Antheilen. 4. 0,2 g mit etwas Sirup vermischt müssen beim Erwachsenen abführende Wirkung zeigen. (**42**, 1889, 484; **134**, 1889. p. 291.)

Krystallisirtes Digitalin hat M. Arnaud nach Nativelle's Verfahren dargestellt und beschrieben. Reines Digitalin erscheint in kleinen, glänzenden, weissen Kryställchen mit rechtwinkligen Kanten; hat einen Schmelzpunkt von 243° (corrigirt). In 100 cc absolutem Alkohol lösen sich bei 14° 0,650 g und entgegengesetzt zu Schmiedeberg's Ansicht (Arch. f. exp. Path. 1875) löst es sich auch in kochendem Benzin auf. Krystallisirtes reines Digitalin mit diesen Eigenschaften ist kein Gemisch mehrerer Principe, sondern ein einzelner chemischer Körper, es kann deshalb der Name Digitine, unter welchem man krystallisirtes Digitalin belegen wollte, nicht für zweckmässig erachtet werden. Digitalin scheint der Typus einer ganzen Reihe analoger Körper zu sein, zu welchen man auch „Tanghinin" (das wirkende Princip von Tanghinia auf Madagaskar) rechnen kann und welche unter bestimmten Verhältnissen krystallinische Derivate geben. (Nouv. Remèdes 1889. 2; **134**, 1889. p. 714; **133**, 1889. p. 758.)

Digitized by Google

Ueber die *Wirkung der verschiedenen Digitalisalkaloïde des Handels* von G. Bardet. Darnach hat man zu unterscheiden: 1. Digitalin (Chloroform) des französischen Codex, welches krystallisirt oder amorph sein kann und identisch mit dem deutschen Digitoxin ist. 2. Digitaleïn oder das deutsche Digitalin, eine in Wasser völlig lösliche Substanz. — B. zweifelt nicht, dass ebenso wie M. Arnaud das Digitalin 1. als einen Körper von bestimmtem chemischen Charakter gefunden hat, man auch noch das Digitaleïn, welches bis jetzt wahrscheinlich noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten wurde, später als einen besonders constituirten Körper mit anderen chemischen Eigenschaften erkennen wird. Die Thierversuche Bardet's zeigten, dass in ihrer Wirkung die unter 1. aufgeführten Principe, also das französische Digitalin und das deutsche Digitoxin ziemlich gleich sind und in einer Dosis von 3—3½ mg pro Kilogramm des Gewichts des Thieres (Kaninchen) tödtlich wirken. Dagegen sind die unter 2. aufgeführten Principe, das französische Digitaleïn und das deutsche Digitalin 15—20 Mal schwächer, denn man bedarf, um mit diesen Körpern den Tod eines Kaninchens herbeizuführen, 5—7 cg pro Kilo des Thieres Bemerkt sei, dass die Einführung der Gifte durch Injection der Lösungen geschah. (Nouv. remèd. 1889. No. 23; **134**, 1889. p. 791.)

Hydrangin, der wirksame Bestandtheil von Hydrangea arborescens, hat H. Schröter näher untersucht. Er stellte das Glykosid her durch Ausziehen des alkoholischen Extractes der gepulverten Droge mit 1 % wässeriger Schwefelsäure, hierauf Ausschütteln der letzteren mit Chloroform zur Entfernung des Farbstoffes und schliesslichem Ausziehen mit Aether, welcher beim Verdunsten das Hydrangin zurückliess. Es entspricht der Formel $C_{34}H_{25}O_{11}$, schmilzt bei 228° und giebt mit concentrirter H_2SO_4 eine violett-rothe Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser verschwindet; es löst sich in 80 %iger Essigsäure mit schwacher Fluorescenz, welche bei Verdünnung mit Wasser deutlich hervortritt. Alkalien, auch Ammoniak lösen das Hydrangin mit opalblauer Fluorescenz. Das durch Kochen mit verdünnter Säure erhaltene Zersetzungsproduct des Hydrangins ist löslich in Chloroform, welches es beim Verdunsten in Form eines braunrothen, harzartigen Körpers zurücklässt. (**6**, 1889. p. 117; **19**, 1889. p. 521; **134**, 1889. p. 264 u. 407; **92**, 1889. p. 845.)

Beiträge zur *Constitution des Scopoletins* liefert D. Takahashi. Das Scopoletin ist nach des Verf. Ansicht ein Cumarinderivat und unterscheidet sich von den beiden dihydroxylirten Cumarinen, Aesculetin und Daphnetin, durch die Gruppe CH_2. Da das Phloroglucin durch Condensation mit Aepfelsäure keinen cumarinartigen Körper liefert, so bleibt nur übrig, dass das Scopoletin sich von dem Pyrogallol (1—2—3) oder dem Oxyhydrochinon (1—2—4) ableitet, also ein Homologes des Daphnetins oder des Aesculetins ist. Da das Dimethylaesculetin mit dem Methylscopoletin sich als identisch erwies und da auch die Bromverbindungen beider

Digitized by Google

Körper gleich sind, so muss das Scopoletin als Derivat des Oxyhydrochinons angesehen werden. (Durch **36**, 1889. p. 221.)

Ueber *Strophanthin und Quabaïn* s. unter *Strophanthus* p. 11.

Ueber *Syringin*, das Glykosid von Syringa vulgaris, siehe die Mittheilungen von W. Körner im Jahresber. 1888. p. 373; auch Gazz. chimic. ital. XIII. p. 209; **134**, 1889. p. 235; **99**, 1889. p. 446; **92**, 1889. p. 91 u. 209; **133**, 1889. p. 279.

VIII. Eiweissstoffe.

Ferrum albuminatum solubile. Zur schnellen und bequemen Bereitung von Liquor Ferri albuminati von ganz bestimmtem Gehalte empfiehlt E. Dieterich das trockene lösliche Eisenalbuminat. Dasselbe wird dargestellt, indem der beim Fällen einer Eisenoxychloridlösung mit Eiweisslösung erhaltene Niederschlag (s. Jahresber. 1888. p. 377) unter hydraulischem Druck ausgepresst und im Vakuum bei einer Höchsttemperatur von 22° rasch ausgetrocknet wird. Das trockene Eisenalbuminat stellt ein ockerfarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, es reagirt weder auf blaues noch auf rothes Lackmuspapier und ist in stark verdünnter Natronlauge völlig klar löslich, eine Eigenschaft, welche nach Dieterich's Aussage die im Handel vorkommenden Präparate, wenigstens zum grössten Theile, nicht besitzen. — Zur Bereitung des Liquor Ferri albuminati reibt man 20 Theile Ferrum albuminatum solubile mit Wasser bis zu 780 Th. an, setzt 8 Theile Liquor Natri caustici (1,160 spec. Gewicht) zu, schüttelt zeitweilig bis zur völligen Lösung und giebt dann noch hinzu 100 Theile Spiritus, 100 Th. Cognac, je 1,5 Th. Tinct. Zingiberis, Tinct. Galangae und Tinct. Cinnam. Ceyl. und soviel Aqua, dass das Gesammtgewicht der Mischung 1000 Theile beträgt. (An Stelle der drei Tincturen kann man zur Aromatisirung nach Vorschlag der Ph.-C. des D. Ap.-V. auch 250 g Aq. Cinnamomi anwenden, die dann von den oben angegebenen 780 g Wasser abzuziehen sind.) Der so gewonnene Liquor ist von dunkelgranatrother Farbe, schön klar, enthält 0,4 % Eisen und entspricht vollständig im übrigen dem von der Pharmakopöe-Commission (Archiv a. a. O.) empfohlenen Präparate. (Helfenberger Annalen 1888 u. Pharm. Centralh. 30, p. 185; **51**, 1889. p. 140; **19**, 1889. p. 414; **124**, 1889. p. 171; **133**, 1889. p. 182.)

Zu dieser Mittheilung bemerkt A. Pellens, dass auch von anderer Seite ein in natronhaltigem Wasser lösliches Ferrialbuminat erzeugt werde. Sodann aber hält er die in obiger Vorschrift angegebene Menge Natronlauge für zu hoch. Die Darstellung eines möglichst neutralen und dabei unverändert haltbaren Liquors sei anzustreben. Diesem Einwand begegnet E. Dieterich mit der Erklärung, dass die zugefügte Natronlauge nicht in freiem Zustande, sondern mit dem Ferrialbuminat chemisch gebunden vorhanden sei, wovon man sich leicht durch Vergleich

Digitized by Google

des Liq. ferri albuminati mit einer gleichen Menge NaOH enthaltenden rein wässerigen Lösung überzeugen könne. — Weiterhin hat Dieterich festgestellt, dass Natriumcitrat ein vorzügliches Reagens ist, um wirkliches Ferripeptonat von Pseudo-Ferripeptonat (saures Ferri-Albuminat, nur theilweise peptonisirtes Ferri-Albuminat) zu unterscheiden (der durch dasselbe hervorgerufene Niederschlag muss sich bei wirklichem Ferripeptonat im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflösen) und dass Natriumcitrat und verschiedene „indifferente" Eisenoxydpräparate Doppelverbindungen bilden und als solche gegen Reagentien widerstandsfähiger wie die ursprünglichen Ferriverbindungen und neutral sind. Als therapeutisch werthvoll dürften sich besonders folgende zwei Präparate, die durch Lösen von frisch gefälltem Eisenalbuminat und Eisenpeptonat in Natriumcitrat erhalten werden, erweisen.

1. Ferrum albuminatum cum Natrio citrico. 40 Liter destillirtes Wasser erhitzt man zum Kochen und lässt auf 50° abkühlen; 20 Liter davon vermischt man mit 1200 g Liquor Ferri oxychlorati, in den anderen 20 Liter löst man 300 g trockenes, gröblich gepulvertes Eiereiweiss, colirt, wenn nöthig, und giesst letztere Lösung langsam und unter Umrühren in die Eisenlösung. Diese Mischung wird nun mit zehnfach verdünnter Natronlauge (1 Theil Liquor Natri caustici Pharm. Germ. II. und 9 Th. Aqua) möglichst scharf neutralisirt, wozu ungefähr 300 g von der verdünnten Lauge erforderlich sind; der dadurch entstandene Niederschlag von Ferrialbuminat wird mit destilliertem Wasser, welches durch Kochen luft- und kohlensäurefrei gemacht und auf 50° abgekühlt ist, so lange durch Absetzenlassen ausgewaschen, bis das abgezogene Wasser keine Chlorreaction mehr giebt, und dann auf einem dichten, genässten Leinentuche gesammelt. Andererseits löst man 30 g Citronensäure in 120 g Wasser, neutralisirt unter Erhitzen mit so viel als nöthig (60 bis 65 g) Natriumcarbonat und setzt die so erhaltene Natriumcitratlösung, nachdem sie erkaltet ist, dem abgetropften und in eine Porzellanschale gebrachten Ferrialbuminatniederschlage zu. Wenn sich alles gelöst hat, dampft man die Flüssigkeit bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur möglichst rasch zu einem dicken Sirup ein, giesst diesen in dünnen Schichten auf Glasplatten, lässt trocknen und schabt schliesslich die Lamellen ab. — Das Präparat stellt glänzende, dunkelgranatrothe, luftbeständige Lamellen dar und enthält 15 % Eisen; es ist in der Hälfte Wasser löslich, die Lösung ist völlig neutral (s. oben die Forderung von Pellens) und hat einen schwach salzigen, kaum an Eisen erinnernden Geschmack. Weingeist und Säuren bewirken in der Lösung einen flockigen Niederschlag, Chlornatrium und Ammoniak aber bringen keine Veränderung hervor; Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten werden durch den Zusatz der Lösung nicht verändert. — Um aus diesem Präparat einen Liquor Ferri albuminati mit 0,42 % Eisen herzustellen, würden 28 Theile Ferrum albuminatum cum

Digitized by Google

Natrio citrico in 822 Theilen Wasser zu lösen und dieser Lösung 100 Theile Spiritus und 50 Theile Cognac zuzusetzen sein; oder man verfährt nach folgender Vorschrift: 28 g Ferr. album. c. Natr. citric., 770 g Wasser, 100 g Spiritus, 100 g Cognac, je 1,5 Th. Tinct. Zingib., Tinct. Galangae, Tinct. Cinnam. Ceyl. —

2. Ferrum peptonatum cum Natrio citrico. 100 g trockenes und gröblich gepulvertes Eiereiweiss löst man in 5 Liter Wasser, fügt der Lösung 180 g Salzsäure und 5 g Pepsin hinzu und digerirt bei 40° so lange (12 Stunden), bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft. Man lässt nun erkalten, neutralisirt mit Natronlauge, colirt und versetzt die Colatur mit einer Mischung aus 1200 g Liquor Ferri oxychlorati und 5 Liter Wasser; man neutralisirt jetzt abermals ganz genau mit zehnfach verdünnter Natronlauge, wäscht den entstandenen Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus und sammelt ihn auf einem genässten Leinentuche. Unterdessen löst man in einer Porzellanschale 35 g Citronensäure in 120 g Wasser, neutralisirt unter Erhitzen mit Natriumcarbonat (70 bis 80 g), lässt erkalten, trägt nun den abgetropften Niederschlag ein und verfährt im übrigen, wie oben bei Ferrum albuminatum angegeben. — Das Präparat bildet chokoladebraune, glanzlose Lamellen, ist geruchlos und hat einen mild salzigen, ganz schwach eisenartigen Geschmack; es enthält 15 % Eisen. Die kalt bereitete Lösung ist trübe rothbraun, wird aber beim Erhitzen vollkommen klar; sie ist neutral, Weingeist ruft einen Niederschlag in derselben hervor, nicht aber Chlornatriumlösung; sie ist ohne Veränderung mischbar mit Milch und eiweisshaltigen Flüssigkeiten. — Zur Bereitung von Liquor Ferri peptonati mit einem Gehalt von 0,42 % Eisen würden 28 Theile Ferrum peptonatum cum Natrio citrico in 872 Theilen Wasser zu lösen und dieser Lösung 100 Theile Cognac zuzusetzen sein. (**36**, 1889. p. 231; **19**, 1889. p. 413; **134**, 1889. p. 259; **133**, 1889. p. 247; **124**, 1889. p. 301.)

E. Dieterich stellte sodann, um den verschiedenen Anforderungen gerecht zu werden, Vorschriften zu allen Abstufungen und Formen von Liq. Ferri albuminati zusammen. A. Herstellung des Liquors aus Ferrum albuminatum solubile Marke Helfenberg. a) alkalisch und klar: siehe die Vorschrift auf S. 427. — b) wenig alkalisch und schwach trübe: Man verfährt ebenso wie bei a, bricht aber von der Wassermenge 100 g ab, löst 0,8 g Acid. citric. darin und setzt diese Lösung nach und nach dann zu, wenn sich das Ferrialbuminat in der Lauge vollständig gelöst hat. Schliesslich giebt man die alkoholische Mischung dazu. Dieser Liquor würde 1,6 ungebundene Lauge auf 1000 enthalten. — c) neutral und trübe: Man verfährt wie bei b, nimmt aber 1,2 Acid. citric. — B. Herstellung des Liquors aus Ferrum albuminatum cum Natrio citrico. a) neutral und wenig trübe: siehe die obige Vorschrift. — b) wenig alkalisch und klar: Man verfährt ebenso; setzt aber dem

Digitized by Google

Wasser 2 g Liq. Natri caust. (1,16 spec. Gew.) hinzu. — c) Liquor Ferri albuminati saccharatus Brautlecht: 42 g Ferr. album. c. Natr. citric., 200 g Aq. dest., 4 g Liq. Natr. caust. (1,16 spec. Gew.); 750 g Syrup. simpl., 20 g Tinct. aromatic. Eisengehalt 0,6 %. (36, 1889. p. 251.)

Durch das *Dialysiren von Eisenalbuminatliquor* konnte, wie E. Dieterich mittheilt, das Alkali ganz erheblich verringert, durfte aber nicht vollständig entfernt werden. In letzterem Fall schied sich das Ferrialbuminat in Flocken aus der Lösung ab und konnte nur durch Zusatz von Alkali wieder in Lösung übergeführt werden.

Als Grundlage für das dialysirte Präparat diente der aus trockenem Ferrialbuminat hergestellte Liquor.

Interessant sind die beim Liquor Ferri albuminati durch die Dialyse bewirkten Veränderungen in der Zusammensetzung; vor der Dialyse: 2,290 % Trockenrückstand, 0,758 alkalisch reagirende Asche, von 0,600 Fe_2O_3 und 0,158 Alkalisalze (0,013 % Na_2O); nach der Dialyse: 2,090 Trockensubstanz, 0,646 nicht alkalisch reagirende Asche, davon 0,600 Fe_2O_3 und 0,046 N_2SO_4. Das in letzterer Asche enthaltene Natriumsulfat rührt vom Schwefelgehalt des Albumins her. Die sauren Ferrialbuminat- und Ferripeptonat-Liquores konnten durch Dialysiren nicht soweit von der Säure befreit werden, um Niederschläge auszuscheiden. Immerhin wurde eine wesentliche Verringerung der Säure bewirkt, so beim Albuminatliquor von 0,018 auf 0,0018 % HCl, beim Peptonatliquor von 0,018 auf 0,003 % HCl. Die Ergebnisse der mit Ferrialbuminat und Ferripeptonat angestellten Versuche führen zu der These, dass das Eisenoxyd mit Albumin nur eine saure oder alkalische, nicht aber eine neutrale und mit Pepton nur eine saure Verbindung eingeht. (**134**, 1889. p. 583; **133**, 1889. p. 666.)

Solutio albuminatis ferrici per Dialyse. Opwyrda giebt eingehende Mittheilungen über dieses in seinem Laboratorium und unter seiner Aufsicht von Kruysse hergestellte Präparat. 100 Theile getrocknetes Handelseiweiss werden in 800 Theilen lauwarmen Wassers gelöst, nach dem Absitzen wird von dem ungelösten Theil abgegossen und filtrirt. Hierauf wird zuerst der Eiweissgehalt der Lösung bestimmt, indem man 1 g derselben eindampft. Nach Kruysse benutzt man in dieser Jahreszeit (März) am besten eine 9 %ige Lösung, eine Lösung von 10 % enthält etwas zu wenig Wasser, um später alles entstehende Eisenalbuminat aufzulösen. Nachdem man die Gesammtmenge Eiweiss der Lösung berechnet, nimmt man für je 20 g trockenes Eiweiss 3,7 Solutio Chloreti ferrici Pharm. Neerl. *). Kruysse und Opwyrda kommen in Bezug auf letztere Lösung darin überein, dass dieselbe, wenn sie nach Vorschrift hergestellt ist, dem in den meisten Fällen Ferroverbindungen enthaltenden Chloretum ferricum sublimatum

*) Eine Lösung aus 3 Th. Eisenchlorid und 1 Th. Wasser; spec. Gew. 1,480—1,485; in 100 Theilen 15 Theile Eisen enthaltend.

Digitized by Google

anhydrum vorzuziehen ist, um so mehr, als letzteres schwierig genau abzuwiegen ist. In die Gesammtmenge des Liquor stypticus wird jetzt zuerst im dicken Strahl unter fortwährendem Umrühren die Albuminlösung einfliessen gelassen, zuletzt mässigt man den Zusatz und erhält so eine beinahe vollkommen helle, zur Dialyse geeignete Eisenalbuminatlösung. Der benutzte Dialysator von Kruysse bestand aus einem hölzernen, innen lackirten Gefäss mit Rahmen, welcher das Pergamentpapier aufnahm. Die Höhe der zu dialysirenden Schicht auf dem Pergamentpapier betrug stets 1 cm und das auffliessende Wasser wurde so geregelt, dass ungefähr 30 Tropfen in der Minute auftropften und ebensoviel unten wieder abliefen. Man hat so für je 800 g der Eisenalbuminatlösung ungefähr 2 Liter dest. Wasser nöthig. Die Dialyse ist beendigt, wenn in der ablaufenden Flüssigkeit nur noch Spuren von Chlor mittelst Silbernitrat sich nachweisen lassen. Nach Beendigung der Dialyse setzt man 10 % Spiritus Cinnamomi zu, so dass man eine Lösung von 0,2 % Eisengehalt erhält. Obschon aus der Menge angewandter Eisenchloridlösung sich bereits der Eisengehalt des fertigen Präparates berechnen lässt, ist es der Sicherheit halber geboten, das Eisen nochmals zu bestimmen. Eine abgewogene Menge der Lösung wird mit Salzsäure gekocht, die vom Eiweiss befreite, filtrirte Lösung in Jodkalium gelöst und das ausgeschiedene Jod mittelst einer Lösung von Natriumhyposulfit auf bekannte Weise bestimmt. Diese einfache, schnell auszuführende Bestimmung liefert nur geringe Unterschiede (so z. B. gefunden 0,170 statt 0,175) von dem Resultat, welches dadurch erhalten wird, dass eine gewogene Menge der Lösung eingedampft, geglüht, der Rückstand in Salzsäure wieder gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und der Rückstand als Eisenoxyd gewogen wird. (Pharm. Weekblad 1889. No. 47; **51**, 1889. p. 139; **36**, 1889. p. 280; **134**, 1889. p. 238.)

W. Grüning führt aus, dass nur vollkommene Abwesenheit von Salzen den Liquor Ferri albuminati vor dem Verderben schützt und dass nur ein absolut reines Präparat sich unverändert unbegrenzte Zeit hält. Um ein solches zu erhalten, müssen sämmtliche Salze des Eiweisses entfernt werden, selbst diejenigen, welche zur Constitution desselben gehören. An Stelle ersterer sowie letzterer müssen Eisenoxyd und Natron gebracht werden. Das gelingt aber nicht nach den Dieterich'schen Methoden und nach vielfachen Versuchen Grüning's überhaupt nicht bei Anwendung des Eisenoxychlorids. Nur bei Anwendung des Acetates und Exosmose sämmtlicher Salze aus saurer Lösung hat Verf. günstige Ergebnisse erzielt. (**133**, 1889. p. 769.)

Die *verschiedenen Bestandtheile der Peptone* werden von König und Kisch wie folgt bestimmt. Den Gehalt an unlöslichem Eiweiss findet man durch Abfiltriren einer Lösung von 5—10 g des fraglichen Peptons, Trocknen des Filterrückstandes und Ermittlung seines Stickstoffgehalts nach der Methode von Kjeldahl. Die so gefundene Zahl wird mit 6,25 multiplicirt, dem

Digitized by Google

für Eiweisstoffe bei ihrer Umrechnung aus Stickstoff in Betracht kommenden Factor. Enthält das Filtrat Eiweissstoffe, welche auf Zusatz von Essigsäure beim Kochen gefällt werden, so werden diese ganz in derselben Weise gesammelt und ermittelt. Das Fett bestimmt man durch Extraction einer mit ausgeglühtem Seesand vorher zur Trockne verdampften Probe mittelst Aether und die Asche durch vorsichtiges Glühen im offenen Platintiegel. — Umständlicher dagegen ist die Abscheidung und Trennung der Albuminosen von den eigentlichen Peptonen. Zu diesem Zwecke wurde früher das Ferriacetat empfohlen, was aber nach den Erfahrungen König's und Kisch's viel ungenauere Resultate liefert, als das von Kühne und Chittenden vorgeschlagene Ammoniumsulfat, dessen concentrirte Lösung nur die Albuminosen fällt, die Peptone aber unberührt lässt. Um also erstere von den letzteren zu trennen, verfährt man so, dass von der auf 500 cc gebrachten Lösung aus etwa 10 g des fraglichen Peptons 50 oder 100 cc zunächst auf etwa 10 cc eingedampft und dann mit dem 10fachen Volumen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung in der Kälte gefällt werden. Der auf gewogenem Filter gesammelte Niederschlag wird getrocknet. Von seinem Gewicht bringt man das ihm noch anhaftende Ammoniumsulfat in Abzug, dessen Quantität durch Chlorbaryum ermittelt wird; die Differenz kommt auf Rechnung der Albuminosen. Es kommt nun noch darauf an, den Gehalt an eigentlichen Peptonen zu ermitteln, was auf einem Umwege geschieht. Die genannten Autoren verwenden zu diesem Zwecke ebenfalls 50 oder 100 cc obiger Lösung und fällen diese, nach starker Ansäuerung durch Schwefelsäure, mit einer Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium, welche ebenfalls viel freie Schwefelsäure enthält. In dem gewonnenen Niederschlage, welcher noch mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wurde, ermittelt man den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl. Auch die hier gewonnene Zahl giebt durch Multiplication mit 6,25 die Menge der Eiweissstoffe an. Da aber unter den letzterwähnten Bedingungen sowohl Peptone als Albuminosen gefällt wurden, so gilt es von dem so erhaltenen Product den für letztere bereits oben ermittelten Werth in Abzug zu bringen; der Rest drückt die Menge Peptone aus, welche in dem aliquoten Theile des in Arbeit genommenen Präparates enthalten sind. (**129**, 1889. p. 191; **134**, 1889. p. 313; **36**, 1889. p. 506; **99**, 1889. p. 408; **133**, 1889. p. 299.)

Das *Albumosepepton von Antweiler* ist ein leimfreies Fleischpepton. Es wird dargestellt aus mit Wasser kräftig ausgelaugtem, daher leimfreiem Fleisch durch Digestion desselben mit dem Safte von Carica Papaya. Es stellt ein gelbes, salzig und wenig bitter schmeckendes, geruchloses Pulver dar, welches enthält 5,9 % Wasser, 10 % Eiweiss, 59 % Albumosen (Hemialbumose, Propepton), 5 % Pepton, 1/4 % Extractivstoffe, 3/4 % Fett, 9,61 % Salze mit 5,85 % Chlornatrium. (**118**, 1889. No. 2; **36**, 1889. p. 62.)

Digitized by Google

Ueber die *Peptonpräparate von Antweiler* siehe auch **134**, 1889. p. 276.

Kemmerich's Pepton wurde in folgenden Formen in den Handel gebracht: 1. Kemmerich's Pepton-Cacao mit Zucker, 2. Kemmerich's Pepton-Cacao mit Saccharin und 3. Kemmerich's Pepton-Cacao-Pastillen mit Zucker. Nach einer Analyse von König enthält der Pepton-Cacao unter No. 1 im Ganzen 20,56 % stickstoffhaltiger Substanzen, wovon 8,25 % Albuminose und 4,41 % Pepton sind. (**134**, 1889. p. 253.)

Ricin, das giftige Princip der Ricinussamen, ist nach H. Stillmark nicht, wie früher angenommen wurde, ein Alkaloïd, sondern es ist ein Eiweisskörper, eine sogen. Phytalbumose und gehört zu der Gruppe der ungeformten Fermente. Mit den Glykosiden und den Säureanhydriden hat es bestimmt nichts zu thun. Durch Kochen verliert das Ricin seine Wirkung fast augenblicklich, trockne Hitze verträgt es mehr. Seine Haltbarkeit in Substanz ist eine unbegrenzt lange. Es löst sich am besten in 10 %iger Kochsalzlösung. Zum Versuch kann man diese Lösung beliebig mit destillirtem Wasser verdünnen, ohne dass Trübung (wenigstens sofort) einträte. Es scheint übrigens, dass in den Samen vieler Species von Ricinus, in den Samen von Croton Tiglium und von Jatropha Curcas giftige Eiweisskörper vorhanden sind, welche sich sehr ähnlich, vielleicht sogar identisch sind. Ueber die Darstellung des Ricins siehe **36**, 1889. p. 650; **99**, 1889. p. 954.

IX. Fermente.

Pepsin. A. Kremel schliesst sich der Forderung von Stebbins und Fragner-Schreiber (s. Jahresber. 1888. p. 383) an, das Pepsin solle nicht nur auf seine Fähigkeit, Eiweiss zu lösen, sondern auch auf diejenige, Eiweiss zu peptonisiren, geprüft werden. Er empfiehlt hierzu nachstehende Methoden: 1. Man löst in einem Glase 0,1 g Pepsin in 150 cc Wasser und 2,5 g verdünnter Salzsäure, setzt ein Thermometer ein und erwärmt durch Eintauchen in warmes Wasser auf 40 bis 45° C. Dann bringt man 10 g Eiweiss, welches durch 5 Minuten langes Verweilen eines Hühnereies in siedendem Wasser coagulirt und nach dem Erkalten durch ein Sieb mit 2 mm weiten Maschen gerieben ist, hinzu und digerirt sechs Stunden, indem man viertelstündlich mit dem Thermometer umrührt. Nach dieser Zeit muss bei einem guten Pepsin das Eiweiss nahezu vollständig gelöst sein; in der Flüssigkeit darf durch Zusatz von 2 cc Salpetersäure höchstens schwache Trübung, aber kein Niederschlag erzeugt werden. — 2. 1 g bei 40° C. getrocknetes und dann gepulvertes Eieralbumin und 0,1 g Pepsin werden in einen 100 cc-Kolben gebracht, in 50 cc 0,2 %iger Salzsäure gelöst und 3 Stunden lang auf 30 bis 40° C. gehalten, hierauf mit Natriumcarbonat sorgfältig neutralisirt, im Wasserbade auf etwa 90° erhitzt und nach dem Coagu-

Digitized by Google

liren erkalten gelassen. Hierauf wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, und 50 cc des Filtrats auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird wiederum in Wasser gelöst, die Lösung durch ein genässtes Filter in eine Platinschale filtrirt, nach gutem Nachwaschen des Filters abgedampft und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Dann verascht man unter Zusatz von Ammoncarbonat und zieht den Aschengehalt ab. Die sich ergebende Zahl verdoppelt ergiebt das gebildete Pepton. (In der ersten Methode erkennt man ohne Weiteres die von Geissler s. Z. angegebene wieder. Die zweite, von Kremel ausgearbeitete, wägt das gebildete Pepton. Auch sie ist zuverlässig und liefert vergleichbare Werthe, so lange die vorgeschriebenen Verhältnisse streng eingehalten werden.) (**92**, 1889. p. 21; **36**, 1889. p. 147; **134**, 1889. p. 91; **51**, 1889. p. 112.)

Eine von Thompson angegebene Methode, welche ebenfalls die Lösungsfähigkeit eines Pepsins für Eiweiss feststellen soll, wird wie folgt ausgeführt: Sechs Gläschen von je 130 cc Inhalt werden mit je 10 g coagulirtem und durch ein Sieb*) (No. 30) geriebenem Eiweiss, 5 cc einer 6%igen Salzsäure und mit Wasser auf je 100 cc angefüllt. Es werden nun zu den Gläschen verschiedene Mengen Pepsin gegeben, und zwar in dem Verhältnisse von einem Theil zu 250, 500, 750, 1000, 1500 und 2000 Theilen Eiweiss. Nach sechs Stunden kann der Versuch als abgeschlossen betrachtet werden. In den reichlich Pepsin enthaltenden Gläschen wird eine vollständige Lösung des Eiweiss erfolgt sein, in den Gläschen mit geringerem Pepsingehalt ein Theil desselben ungelöst zurückgeblieben sein. Man bestimmt nun die Activität des Pepsins nach dem Pepsingehalt des Gläschens, welches sich zwischen einem solchen mit völlig gelöstem Eiweiss und einem solchen mit geringem Eiweissrückstand befindet. (d. **36**, 1889. p. 148.)

A. Ball prüfte einige Sorten *Papaïn und Pepsin auf ihre Verdauungskraft.* Er liess fünf Gran Papaïn in 4 Unzen einer 1%igen Salzsäure drei Stunden lang bei einer Temperatur von 110° F. auf 100 Gran fein vertheiltes Fibrin einwirken, und verdauten drei Muster Papaïn hiervon je 60, 44½ und 22 Gran Fibrin. Wenn statt Fibrin Eiweiss benutzt wurde, löste 1 Gran Papaïn 94, 80 und 30 Gran. Ball glaubt dem Papaïn eine wirklich peptonbildende Wirkung absprechen zu müssen, namentlich sei es werthlos im Vergleich zu Pepsin. Von dem letzteren untersuchte er 6 Handelsmuster und verdauten je ein Gran dieser Pepsine mit 2000 Gran Eiweiss in 5 Unzen 1 % Salzsäurelösung einer Temperatur von 100° F. für 3 Stunden ausgesetzt, je 103, 430, 430, 1105, 1200 und 1308 Gran, während unter den gleichen Bedingungen zwei Muster Papaïn je 980 und 108 Gran Albumin

*) Die amerikanische Pharmakopöe bezeichnet die Feinheit der Pulver nach den Nummern der Siebe, diese letzteren entsprechen der Anzahl Maschen, welche auf einem Quadratzoll der Webfläche sich befinden.

Digitized by Google

verdauten. Ball kritisirt die Vorschrift der Britischen Pharmakopöe und hält es für unverständlich, wie die Pharmakopöe ein Pepsin rein nenne, wenn es Milchzucker oder Amylum in sich enthalte. Er denkt, dass als Pepsin zu medicinischen Zwecken ein Präparat von der Pharmakopöe verlangt werden müsse, das zum allerwenigsten die fünffache Stärke des jetzigen Präparates habe. (d. **134**, 1889. p. 570.)

Pepsin soll, wie Bellingrodt mittheilt, nicht selten schwefelwasserstoffhaltig sein, wie sich mit Hülfe von Bleipapier in einer mit Salzsäure versetzten Pepsinlösung leicht constatiren lasse. (**36**, 1889. p. 44.)

Pepsin soll die *wirksamen Eigenschaften vieler Arzneistoffe*, mit denen es zusammen gegeben wird, wie z. B. Copaivabalsam, Cubebenöl, Santelöl, Leberthran u. s. w. erhöhen, indem es mit jenen Stoffen Emulsionen bildet. (**36**, 1889. p. 36.)

Eine Methode zur *Darstellung von Chymosin und Pepsin* ist F. Lehner patentirt worden. Darnach werden Labmagen nach der bekannten Methode von Soxhlet mit schwacher Kochsalzlösung ausgezogen. Der Auszug wird abgeseiht und der Kochsalzgehalt desselben auf 10 % gebracht. Durch Sättigung der Flüssigkeit mit Kohlensäure bei 5 Atmosphären Druck werden alle Schleimstoffe ausgefällt, aber kein Chymosin und Pepsin. Darauf wird der Kochsalzgehalt des Filtrates auf 20 % gebracht, wodurch das Chymosin (der das Coaguliren der Milch bedingende Bestandtheil des Labfermentes) gefällt wird. Aus dem vom Schleim und Chymosin befreiten Filtrat wird das Pepsin nach einer der bekannten Methoden isolirt. (**134**, 1889. p. 58; **36**, 1889. p. 224; **51**, 1889. p. 90.)

3. Galenische Präparate.

Aquae.

Aquae destillatae. Die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins schlug vor, dem Absatz 2 des Textes der Ph. Germ. II. zur präciseren Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oel in manchen destillirten Wässern folgende Fassung zu geben: Zum Zwecke der Dispensation sind „die auf mittlere Temperatur gebrachten und kräftig umgeschüttelten Wässer“ durch Filtration vom nicht gelösten ätherischen Oele zu befreien. (**19**, 1889. p. 337.)

Aqua carbolisata. Nach dem Vorschlage der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins „eine Lösung von 3 Theilen Carbolsäure (Phenolum absolutum) in 97 Theilen Wasser“. (**19**, 1889. p. 140.)

Digitized by Google

Aqua destillata. Die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins schlug vor, die Ansprüche an die Reinheit des destillirten Wassers durch Aufnahme einer Prüfung auf salpetrige Säure beziehungsweise Nitrite, sowie auf organische Stoffe zu verschärfen: „100 cc Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dürfen nach Zusatz von 1 cc Jodzinkstärkelösung innerhalb 10 Minuten keine Färbung annehmen.“ „100 cc Wasser, mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure und 0,5 cc Kaliumpermanganatlösung versetzt, müssen längere Zeit die röthliche Färbung bewahren, wenn man sie verschlossen bei Seite stellt, dürfen auch nicht vollständig entfärbt werden, wenn man sie bis zum beginnenden Sieden erhitzt.“ (**19**, 1889. p. 341.)

Brunnenwasser und destillirtes Wasser in der Receptur. Versuche, welche H. Custer über die Verwendung von Brunnenwasser beim Auflösen einer Reihe chemisch-pharmaceutischer Präparate anstellte, ergaben das zu erwartende Resultat, dass gegenüber den mit destillirtem Wasser bereiteten Lösungen solche mit Brunnenwasser Verschiedenheiten aufwiesen bei: Natr. bicarbonic., Cupr. sulfuric., Tartar. stibiat., Sir. ferri jodati, Kal. permanganicum, Acidum tannicum, Liq. Kalii arsenicosi, Tinct. ferri acet. Radem., Thallin. sulfur. (**116**, 1889. p. 45; **134**, 1889. p. 148.)

Aqua Laurocerasi duplex. Nach einer Mittheilung von Praxmarer und Cristofoletti ist aus Blättern erhaltenes Kirschlorbeerwasser nur in einfacher Stärke (0,1 % Cyanwasserstoff) haltbar, da ein doppeltstarkes Präparat nach kurzer Zeit bei Absetzen einer gelben Masse (Stearoptene) trübe, milchig wird und selbst durch wiederholtes Filtriren nicht geklärt werden kann. (**36**, 1889. p. 725.)

Bougies.

Jodoformbougies (30 %). Jodoform 30, Traganth 4, Zucker 15, Stärke 12, Dextrin 30, Glycerin und Wasser q. s. zur steifen Pillenmasse.

Tanninbougies. Tannin 20, Traganth 4, Zucker 12, Stärke und Dextrin je 30, Glycerin und Wasser q. s. zur steifen Pillenmasse. (**134**, 1889. p. 49.)

Chartae.

Charta Jodi. Eymonnet's *Jodpapier* soll als Ersatz für Jodwatte und Jodtinctur dienen. Es besteht aus 3 Lagen Papier, von denen die obere mit Kaliumjodid, die untere mit Kaliumjodat und Weinsäure getränkt ist, während die mittlere Lage ohne Zusatz geblieben ist. Diese drei Papiere sind hier und da vermittelst Guttapercha zusammengeklebt und besitzen, vor Feuchtigkeit geschützt (in Guttaperchapapier gewickelt) jahrelange Haltbarkeit. Wird dieses Papier angefeuchtet, so wird infolge der Einwirkung der beiden Salze bei Gegenwart von Weinsäure

Digitized by Google

und Wasser aufeinander Jod abgeschieden. Zum Gebrauch wird das Jodpapier auf die betreffende Körperstelle gelegt, mit Wasser befeuchtet und, um die rasche Verflüchtigung des Jods zu vermeiden, mit Guttaperchapapier bedeckt (**75**, 1889. T. 19. p. 555; **99**, 1889. p. 260; **36**, 1889. p. 303; **19**, 1889. p. 666; **134**, 1889. p. 370.)

Charta nitrata. E. Ritsert berichtet im Anschluss an eine Notiz über rauchloses Pulver über einen von ihm vor wenigen Jahren gemachten Versuch, rauchloses Salpeterpapier in der Weise herzustellen, dass man nicht den fertig gebildeten Salpeter aufträgt, sondern die Faser nitrirt und den Salpeter auf und in der Faser bilden lässt. Bei diesen Versuchen wurde das Papier theils mit einem Gemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt, theils auch mit Salpetersäure befeuchtet und darauf mit Kalilauge behandelt, worauf sich in und auf dem Papier der Salpeter bildete. Dasselbe brannte sehr gut, war aber noch nicht rauchlos. (**134**, 1889. p. 676.)

Charta sinapisata. Auf Grund der vielen in den letzten Jahren vorgenommenen Untersuchungen von Senfpapier eigener und fremder Fabrikation formulirt E. Dieterich die an ein gutes Senfpapier zu stellenden Anforderungen in folgender Weise: 1. die auf eine Fläche von 100 qcm Papier aufgetragene Senfmehlmenge muss abgeschabt mindestens 1,5 g betragen; 2. das vom Papier abgeschabte Senfmehl muss mindestens 1 % äther. Senföl liefern. (Helfenb. Annal. 1888.)

Sinapismus Colman, eine neue Art von Senfumschlag, besteht nach Deutsch. Med.-Ztg. aus einer sehr dünnen Schicht Senfpulver, das angeblich ohne Klebmittel zwischen zwei Mousselinlappen ausgebreitet ist. Die Anwendung ist dieselbe wie die des Senfpapiers. (**134**, 1889. p. 709; **36**, 1889. p. 530.)

Electuaria.

Electuarium e Senna. Liebreich empfiehlt, das Electuarium e Senna auf ³/₄ eindicken zu lassen und dann in Oblate zu verordnen, um dem Uebelstande zu begegnen, dass die Latwerge in Gährung übergeht. (Therap. Monatsh. 1889. p. 248.)

In seinem „Neuen pharm. Manual“ gab E. Dieterich bereits ein ganz ähnliches Verfahren an. (**36**, 1889. p. 341.)

Ein anderer Vorschlag lautet dahin, den Zuckersirup zum Sieden zu erhitzen und nun sofort den in einer Reibschale zusammengewogenen andern Bestandtheilen zuzumischen. (**134**, 1889. p. 369.)

Nach folgender Vorschrift: Fol. Sennae pulv. 10, Sacchar. alb. 35, Pulp. Tamarindor. 55 soll sich das Präparat vorzüglich halten und ist ein Erwärmen auf dem Dampfbade niemals nöthig. (**134**, 1889. p. 682.)

Digitized by Google

Essentiae.

Elixir Cascara Sagrada. Tinct. Aurant. cort. 2, Aqu. Cinnamom. 3, Sirup. simpl. 6, Spirit. dilut. 1, Extract. Cascar. Sagrada fluid. 8. (**36**, 1889. p. 280.)

Elixir Frangulae compositum empfiehlt E. Mylius als ein sehr mildes und doch sicher wirkendes Abführmittel Unsere einheimische Frangula ersetzt als Abführmittel die theure, in neuester Zeit hoch gepriesene Cascara Sagrada vollkommen, nur ist darauf zu achten, dass nicht frische Rinde, die brechenerregend wirkt, zur Verwendung komme, sondern trockene, wenigstens 1 Jahr lang gelagerte. (**36**, 1889. p. 36.)

Essentia Frangulae. Cort. Frangulae 500, Aquae destillatae 3000; coque per horam 1, colaturae expressae adde Natrii sulfurici 200 et evapora ad pondus 1000, tum subside et adde Sirupi simplicis, Spiritus Vini Cagnac āā 100. Dosis: Ein Liqueurglas voll! (**85**, 1889. p. 344; **36**, 1889. p. 460; **134**, 1889. p. 474.)

Essentia Frangulae composita. Corticis Frangulae (1 Jahr alt) 500, Herbae Millefolii 250, Fructus Carvi 125 werden mit Wasser zu 1900 Theilen Colatur eingekocht und mit Spiritus Carvi 100 Theilen vermischt. (durch **36**, 1889. p. 280.)

Emplastra.

Pflasterkörper. Da Chrysarobin, Anthrarobin, Pyrogallussäure mit Bleipflaster keine streichbare Mischung geben, verwendet Cavailles als Körper für gestrichene Pflaster, welche nicht reizen sollen, fettsaure Thonerde, wie z. B. für Pflaster mit Zinkoxyd, Borsäure etc.; für solche, welche Salicylsäure, Kreosot, Pyrogallussäure, Chrysarobin, Anthrarobin enthalten, benutzt er ein Gemisch von Lanolin und Kautschuk. Z. B. werden 10,0 g Chrysarobin feinst verrieben, mit 60,0 g Lanolin gemischt, in mässiger Wärme verflüssigt, mit 30,0 g einer Lösung von Kautschuk in Benzol gemischt und gerührt bis das Benzol völlig verdampft ist. (**75**, 1889. T. 19. p. 378; **19**, 1889. p. 613; **36**, 1889. p. 345; **134**, 1889. p. 290.)

Ueber die *Darstellung der Kautschukpflaster* berichtete W. Grüning. Im Handel werden zwei Sorten unterschieden: die sog. amerikanischen Pflaster von Seabury & Johnson (direct auf Schirting gestrichen) und diejenigen von Unna (auf Guttaperchapapier mit einer Unterlage von Mull gestrichen). Als Lösungsmittel sowohl für den Kautschuk als für die Zusätze erwies sich das Petroleumbenzin am geeignetsten; als Zusätze bewährten sich Mineralöl und Vaselin, ferner Colophonium und Wachs. In Petrolbenzin löst sich indess nur der in Platten oder Blättern in den Handel kommende gewalzte Kautschuk. Soll der rohe Kautschuk in Benzin gelöst werden, so übergiesst man grosse Stücke desselben mit dem drei- bis vierfachen Schwefelkohlenstoff, welcher 7 % absoluten Alkohol enthält, und lässt so lange stehen, bis der Kautschuk den CS_2 unter starkem Quellen vollkommen aufge-

nommen hat. Dann stampft und knetet man ihn im Mörser tüchtig durcheinander und lässt schliesslich den CS_2 an der Luft vollständig verdunsten. So zubereitet löst sich der Kautschuk leicht in Benzin oder giebt richtiger gesagt mit demselben eine vollkommen homogene Masse, die für die vorliegenden Zwecke einer Lösung gleich kommt. Die amerikanischen Pflaster werden nach folgenden Vorschriften dargestellt: Emplastrum adhaesivum. 4 Kautschuk, 16 Benzin, 3 Mineralöl, 8 Colophonium, 6 Japanwachs. Der Kautschuk wird in Benzin gelöst, darauf das Mineralöl zugesetzt und im Wasserbade erwärmt. Nebenbei schmilzt man das Colophonium mit dem Japanwachs zusammen, giesst es zu der erwärmten Kautschuklösung, mischt gut, lässt zur Entfernung der Luftbasen etwa eine Stunde warm stehen und streicht dann warm mit der gewöhnlichen Pflastermaschine auf Shirting. Nach 1 bis 2 Tagen ist das Pflaster trocken und wird mit Mull bedeckt in einer Blechdose aufbewahrt. — Emplastrum mercuriale. 6 Kautschuk, 24 Benzin, 5 Mineralöl, 8 Colophonium, 6 Japanwachs, 6 Quecksilber. Kautschuk wird in Benzin gelöst. Ferner schmilzt man das Mineralöl mit dem Colophonium zusammen und tödtet mit dem vierten Theile dieser Mischung das Quecksilber unter Zusatz von etwas Benzin. Hierauf schmilzt man den Rest der Mischung aus Colophonium und Mineralöl mit dem Japanwachs zusammen und mischt diese Schmelze mit der erwärmten Kautschuklösung und dem getödteten Quecksilber und streicht warm. — Emplastrum Cantharidum c. Camphora. 2 Kautschuk, 8 Benzin, 2 Vaselin, 2 Japanwachs, 4 Canthariden, 1 Kampher. Man löst den Kautschuk in Benzin, giesst dazu die erwärmte Lösung des Kamphers in der eben nöthigen Menge Benzin, erwärmt bis zum beginnenden Sieden, setzt darauf das geschmolzene Gemenge aus Vaselin und Japanwachs, darauf die gepulverten Canthariden hinzu, lässt in der Wärme noch etwa eine Stunde stehen und streicht. Das Pflaster muss vor dem Gebrauche mit Oel bestrichen werden. Ausser den besprochenen 3 Pflastern bringt die amerikanische Firma noch Emplastrum Belladonnae und Opii in den Handel. — Der Vorzug der Unna'schen Pflaster soll darin bestehen, dass sie geschmeidiger sind wie die amerikanischen und auf der Wunde einen luftdichten Verschluss bilden. Bei der Bereitung dieser Pflaster benutzt man ein auf Mull geklebtes Guttaperchapapier, welches man kaufen oder auch selbst herstellen kann, indem auf eine oben angefeuchtete dicke Papierlage zuerst das Guttaperchapapier, dann der Mull gelegt wird. Alsdann fährt man mit einem mässig heissen Plätteisen darüber hinweg, so dass Mull und Guttaperchapapier eben zusammen kleben, nimmt es von der feuchten Papierlage ab und setzt es etwa eine Stunde einer Temperatur von 80 bis 100° C. aus; wobei die Guttapercha erweicht und nun vollkommen fest an dem Mull haftet. Bei der Bereitung der Pflastermasse finden Zusätze von Colophonium und Cera japonica nach dem Verfasser keine Verwendung. Emplastrum adhaesivum. 1 Kautschuk,

Digitized by Google

5 Benzin, 3 Mineralöl. Kautschuk wird in Benzin gelöst, das Mineralöl zugesetzt, gut gemischt und kalt gestrichen. — Emplastrum c. Zinc. oxydat. 1 Zincum oxyd., 7 Mineralöl, 2 Kautschuk, 10 Benzin. Das Zinkoxyd wird mit dem Mineralöl verrieben, dann mit der Kautschuklösung gemischt. (**133**, 1889. p. 301.)

Emplastrum Dammarae compositum nach Schwimmer gegen Lupus, skrophulöse Hautschwellungen, Schwielenbildungen. Empl. Dammar. 50, Ungt. Plumbi 20, Acid. salicyl. 16, Kreosot. 8. Das hierzu nothwendige Empl. Damarae ist zu bereiten aus: Empl. Plumbi simpl. 40,0, Resin. Damarae 6,0, Cerae albae 6,0 und Ol. Terebinth. 5,0. (**124**, 1889. durch **36**, 1889. p. 142; **134**, 1889. p. 148.)

Emplastrum Hydrargyri. Zur Darstellung eines nicht reizenden, aber gut klebenden Pflasters gab Hecker folgende Vorschrift: 130 g Wollfett werden im Wasserbade geschmolzen und mit 130 g Quecksilber bis zur völligen Tödtung des letzteren verrieben und dann mit 40 g vorher geschmolzenen Bleipflasters innig vermischt. Andere Mischungen sind: I. 130 g Quecksilber, 65 g Wollfett, 65 g gelbes Wachs und 450 g Bleipflaster. II. 130 g Wollfett, 130 g Quecksilber, 130 g gelbes Wachs, 325 g Bleipflaster. III. 130 g Quecksilber, 50 g Lanolin, 50 g gelbes Wachs, 50 g Fichtenharz, 425 g Bleipflaster. (**92**, 1889. p. 149; **134**, 1889. p. 194.)

Emplastrum Hydrargyri de Vigo, Emplâtre de Vigo. Zu diesem in Frankreich viel angewandten Pflaster giebt E. Feibes folgende, von der in Deutschland üblichen ziemlich abweichende Originalvorschrift: 600 Theile Hydrargyrum, 100 Terebinthina, 2000 Empl. Lithargyri, 100 Cera flava, 100 Resina Pini, 30 Ammoniacum, 30 Bdellium, 30 Olibanum, 20 Myrrha, 20 Crocus, 300 Styrax liquidus und 10 Oleum Lavandulae werden lege artis zu einem Pflaster verarbeitet. (**36**, 1889. p. 435; **19**, 1889. p. 709; **134**, 1889. p. 384.)

Emplastrum Jodi, welches mit Kampher versetzt auf undurchlässige Leinwand aufgestrichen ist, soll an Stelle von Jodtinctur namentlich durch seine constantere Einwirkung sehr gute Dienste leisten. (**134**, 1889. p. 714.)

Emplastrum Lithargyri simplex. Zur Darstellung wird folgende Vorschrift empfohlen: Man giebt gleiche Theile Ol. Olivar. viride, Adeps und fein gesiebte Bleiglätte in einen blank gescheuerten kupfernen Kessel, dass derselbe etwa bis zu $^1/_8$ gefüllt ist, bringt denselben nach Zusatz von warmem destillirten Wasser (auf 12 kg Pflaster 1 kg Aqua) auf ein mässiges Feuer und kocht gelinde unter beständigem Umrühren und fortwährendem Wasserzusatz. Nach 2 Stunden ist gewöhnlich die Operation beendet, die röthliche Glätte vollständig gelöst und in das schwach gelbliche Pflaster übergeführt. Erweist sich eine in kaltes Wasser getropfte Probe, nach dem Erkalten zwischen den Fingern geknetet, vollkommen plastisch und nicht klebend, so hebt man den

Digitized by Google

Kessel ab, giesst 1 Eimer heisses Wasser zu, rührt tüchtig um, giesst alsdann ½ Eimer kaltes Wasser zu und durcharbeitet kräftig. Man wiederholt dieselbe Procedur, giesst das Wasser ab, malaxirt mit Wasser gehörig und rollt in Stangen aus. —

Die Darstellung des *Emplastr. fuscum* macht gewöhnlich keine Schwierigkeit, wenn man nur darauf achtet, dass nur so lange zu kochen ist, bis das Ganze eine dunkelbraune Farbe angenommen hat und ein kleines, herausgenommenes Theilchen schnell zu einer harten abstossbaren Masse erstarrt. Es macht bisweilen Schwierigkeiten, das ausgegossene Pflaster von den Papierkapseln zu befreien, diese umgeht man, wenn man die Papierkapseln mit Mel depur. auspinselt, so dass dieselben gehörig nass sind. (**134**, 1889. p. 533.)

Emulsiones.

Zur *Bereitung von Emulsionen* empfiehlt Hecker, vorausgesetzt, dass ein Zusatz von Zucker in der betreffenden Verordnung nicht unstatthaft ist, statt Gummi in Pulverform den officinellen Gummischleim mit einem Zusatz von Zucker zu verwenden. Auf 10 g Ricinusöl sind 10 g Gummischleim und 5 g Zuckerpulver erforderlich, auf 10 g Mandelöl, Mohnöl, Olivenöl, Leberthran, Copaivabalsam und Perubalsam 15 g Gummischleim und 5 bis 10 g Zuckerpulver, auf 10 g ätherische Oele 25 g Gummischleim und 10 g Zuckerpulver. Die genannten Bestandtheile werden, gleichgültig in welcher Reihenfolge, in den Emulsionsmörser gebracht und mittelst eines breitkolbigen Pistills gerührt, bis das eigenthümliche Knacken der Mischung anzeigt, dass die Emulgirung gut erreicht worden ist; dann giebt man nach und nach das Wasser hinzu u. s. w. (**92**, 1889. p. 229; **36**, 1889. p. 302.)

Emulsio balsami Peruviani ad injectionem nach Bräutigam. Gummi arab. plv., Aq. destill. ana 1 g, Misce fiat mucilago, cui adde Bals. Peruv. 2 g, Aqu. destill. 4,5 g, Solut. natr. chlorat. physiolog. 1,5 g. Neutralisetur paucis guttuli solutionis natrii bicarbonici (1 : 25) et sterilisetur vapore. Es ist hierbei wichtig, dass der Gummischleim aus gleichen Theilen Wasser und Gummi stets frisch bereitet sei und der Perubalsam unter starkem Verreiben nur tropfenweise hinzugefügt werde. Die Emulsion wird darauf mit einer Lösung von Natriumbicarbonat neutralisirt, zu 5 bis 10 g in sterilisirte Reagensgläser abgefüllt, diese mit Wattepfropf verschlossen und nun durch Erhitzen im strömenden Dampf eine volle Stunde lang sterilisirt. — Die obengenannte Solutio natrii chlorati physiologica enthält 0,6 % Natriumchlorid. (**134**, 1889. p. 637; **36**, 1889. p. 656.)

Vorschrift nach Landener: Bals. Peruv., Mucil. gummi arab. je 1 g, Ol. Amygd. 1—2 g, Natr. chlorat. 0,7 g, Aquae destill. 100 g. (**134**, 1889. p. 355.)

Emulsio Olei Jecoris; Vorschrift nach Webber. Condens. Milch 4 Th., Leberthran 8 Th., Wasser 4 Th. (durch **36**, 1889. p. 346.)

Digitized by Google

J. Zanni giebt folgende Vorschrift für Leberthran-Emulsion: Ol. Jecoris 250, Aq. Calcis fort. 230, Sirup. bals. Tolut. 30, Tinct. Cardamom. 1, Coniferenessenz 0,25. Es liegt keine Emulsion, sondern ein Liniment vor; ob solche Mischungen sich zum innerlichen Gebrauche eignen, das zu entscheiden sei den Aerzten überlassen. (**92**, 1889. p. 160; **134**, 1889. p. 194.)

Jodoformemulsion zum äusserlichen Gebrauch nach Barker: Krystallinisches Jodoform 10 Th. werden im Mörser mit einigen Tropfen Spiritus befeuchtet, mit 70 Theilen Glycerin feinst verrieben und 20 Theile heisses (?) destillirtes Wasser zugefügt. (**36**, 1889. p. 155.)

Vorschrift nach Jacobs: Jodoform. plv. subtiliss. 20 g, Glycerin. 25 g, Aqu. 5 g, Tragacanth. 0,1. (**36**, 1889. p. 641.)

Phosphor-Lipanin-Emulsion nach M. Kassowitz: Phosphor 0,01, Lipanin 30, Sacch., Gummi arab. je 15, Aq. destill. 40. (**122**, 1889 durch **134**, 1889. p. 778.)

Extracta.

Ueber die *Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in pharmaceutischen Extracten*, von A. Schneider. Derselbe berichtet über Versuche, die Bestimmung der in pharmaceutischen Extracten enthaltenen Alkaloïde auf einer Methode zu begründen, die einen Verlust an Alkaloïden während der Ausführung der Bestimmung — sei es nun durch langes Erhitzen mit Aether oder durch Behandeln mit starken Basen hervorgerufen — ausschliesse. Er ging bei diesen Versuchen von der Voraussetzung aus, dass analog der Zersetzung der Ammoniumsalze durch Calciumcarbonat auch die Alkaloïdsalze durch Calciumcarbonat gespalten würden, aber er kam zu dem Resultat, dass diese Methode bis jetzt in der Praxis noch nicht gut ausführbar ist, da die Zerlegung der Alkaloïdsalze in den wässrigen Extractlösungen durch andere ebenfalls in Lösung befindliche Stoffe theils gehemmt, theils ganz verhindert würde. (**36**, 1889. p. 615; **134**, 1889. p. 599.)

Zur *Alkaloïdbestimmung in narkotischen Extracten (Extract. Aconiti, Belladonnae und Hyoscyami)* empfiehlt L. van Itallie folgendes Verfahren: 5 g des Extractes werden unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (5 : 100) in Wasser bis zum Vol. von 50 cc gelöst, 1—2 Stunden macerirt unter zeitweisem Umschütten und hierauf 25 cc Bleiacetatlösung (1 : 10) zugefügt. Man filtrirt durch ein trocknes Filter (von ± 10 cm Durchmesser) 50 cc hiervon ab, setzt 10 cc der verdünnten Schwefelsäure zu und filtrirt nochmals 50 cc hiervon. Letztere im Scheidetrichter mit Ammoniak alkalisch gemacht, werden mit einem gleichen Volumen Chloroform ausgeschüttelt, diese Operation wird zwei Mal wiederholt und die vereinigten Chloroformauszüge verdunsten gelassen. Der Rückstand wird jetzt in 5 cc verdünntem Alkohol aufgenommen und mit $^1/_{100}$-Normalsäure titrirt (als Indicatoren dienen Cochenilletinctur, bereitet durch Maceration von 0,3 g Cochenillepulver, 10 g Alkohol, 50 g Wasser, oder eine alkoholi-

Digitized by Google

sche Lösung von Azolitmin, oder eine alkoholische Lösung von Lackmoid). Die verbrauchte Anzahl cc Säure zeigt die Menge an, welche die in $2^7/_9$ g Extract enthaltene Menge Alkaloïd sättigt. Da nun 1 cc $^1/_{100}$-Normalsäure 2,89 mg Atropin, 2,89 mg Hyoscyamin, 5,33 mg Aconitin und 1,27 mg Coniin neutralisirt, so erhält man durch Multiplication der verbrauchten cc Säure mit den Factoren 2,89 ($^9/_{250}$), 2,89 ($^9/_{250}$), 5,33 ($^9/_{250}$), und 1,27 ($^9/_{250}$) oder mit 1,10404, 1,10404, 0,1919 und 0,04572 den Gehalt an Alkaloïden im Extract in Procenten. — Für die Werthbestimmung des *Extr. Conii* wird die Methode in der Weise abgeändert, dass man das Alkaloïd in der sauren Lösung durch eine conc. Lösung von Kaliumhydroxyd (1:2) frei macht und mit Aether ausschüttelt. Vor der Verdunstung des letzteren fügt man 2 cc Wasser hinzu. (**88**a, 1889. p. 6; **36**, 1889. p. 117; **19**, 1889. p. 185; **134**, 1889. p. 73.)

E. Dieterich machte gegen diese Methode einige Bedenken geltend. Derselbe war schon früher zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Ausschütteln einer ammoniakalisch gemachten wässerigen Extractlösung mit Chloroform schwer oder gar nicht den vollen Alkaloïdgehalt in letzteres überzuführen im Stande sei; auch emulgirten sich die beiden Flüssigkeiten so innig mit einander, dass ein auch noch so langes Stehenlassen die vollständige Trennung nicht mehr herbeiführte. Dieterich schliesst mit der Aeusserung, dass — von seiner Aetherkalk-Methode völlig abgesehen — die Chloroformausschüttlung ausschliesslich nach der von Beckurts gemachten Angabe d. h. unter Weingeistzusatz auszuführen ist und nur in dieser Weise eine Bürgschaft für den Erfolg bietet. (**134**, 1889. p. 98.)

Eine vergleichende *Untersuchung des Alkaloïdgehaltes von Belladonna- und Hyoscyamusextracten* nach verschiedenen Darstellungsarten haben A. Holst und H. Brunnengraeber ausgeführt. Ihre Arbeiten erstreckten sich auf: 1. Dänische, 2. Deutsche, 3. Fluidextracte nach U. St. Ph. und 4. Fluidextracte mit etwas schwächerem Spiritus selbst bereitet. Als Untersuchungsmethode wurde diejenige von E. Dieterich (s. Jahresber. 1887. p. 462) mit geringen Aenderungen gewählt. Es wurde bei der Extraction ein Liebig'scher Kühler, nicht ein einfaches Glasrohr als Rückflusskühler benutzt; ferner wurde der Kalk erst 10 Stunden nach dem Brennen benutzt, weil es schien, als wirke frisch gebrannter Kalk zerstörend auf die Alkaloïde. An Aetzkalk wurde nicht immer eine ganz bestimmte Menge, sondern gerade soviel zugesetzt, dass eine lufttrockne Mischung entstand. Es zeigte sich, dass die Dieterich'sche Methode sich besonders für die wässrigen (deutschen) Extracte, nicht aber für die spirituösen dänischen und die Fluidextracte eigne. Die beiden letzteren gaben grüne Auszüge bez. Rückstände, welche nicht ohne Weiteres titrirt werden konnten. Solche Extracte mussten daher zunächst durch Vermischen mit Wasser von Harz und Chlorophyll befreit und die Filtrate wiederum eingedampft und untersucht werden. — Aus den Ergebnissen der

Digitized by Google

Analysen ist als auffällig zu verzeichnen die Differenz, welche die Hyoscyamusextracte gegenüber den Belladonnaextracten in dem Alkaloïdgehalte zeigen. Während die dänischen Belladonnaextracte reicher an Alkaloïden sind als die deutschen, ist dies bei den Hyoscyamusextracten gerade umgekehrt. (**134**, 1889. p. 354; **101**, 1889. p. 170.)

Bei *Alkaloïdbestimmungen in chlorophyllhaltigen Extracten* macht sich, wie H. Beckurts mittheilt, zunächst die Entfernung des Chlorophylls erforderlich, weil dasselbe zum Theil mit in den Chloroformauszug und weiter in die saure wässerige Lösung übergeht, so dass bei der Titration des Alkaloïds die Endreaction nicht genau erkannt werden kann. Die Entfernung des Chlorophylls gelingt leicht durch Ueberführung desselben in das Baryumsalz der Kyanophyllinsäure, welche man durch Ausfällen der grünen alkoholischen Auszüge mit Barytlösung erhält. Man verfährt in folgender Weise: 5 g des zu untersuchenden Extractes werden in 50 cc verdünntem Spiritus gelöst, mit etwas überschüssigem Barytwasser versetzt und auf 150 cc aufgefüllt. Nach dem Absetzen wird filtrirt und aus dem Filtrate der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt; 75 cc des Filtrates, welche 2,5 g Extract entsprechen, werden zur Sirupconsistenz eingedampft, mit einer Mischung aus 6 cc Wasser, 3 cc Spiritus und 1 cc Ammoniak aufgenommen, mit Chloroform ausgeschüttelt und die farblosen Chloroformauszüge in bekannter Weise weiter verarbeitet. Es ist, wie vergleichsweise angestellte Versuche ergeben haben, nicht zu fürchten, dass durch das Barytwasser ein Theil der im Extract enthaltenen Alkaloïde mit gefällt werde. — Ganz ähnlich wie bei den chlorophyllhaltigen Extracten verhält es sich bei den mit Hülfe von Süssholzpulver bereiteten *trockenen Extracten* (Extracta sicca der Pharmakopöe); auch hier ist eine directe Alkaloïdbestimmung nicht möglich, denn das im Süssholz enthaltene Glycyrrhizin geht mit den Alkaloïden in die Auszüge ein und färbt sich bei der Titration der sauren wässerigen Flüssigkeit gelbroth, so dass die Endreaction ebenfalls nicht genau beobachtet werden kann. Aber auch das Glycyrrhizin lässt sich durch Barytwasser entfernen. Man zieht 5 g des zu untersuchenden Extractes mit 100 cc verdünntem Spiritus aus, filtrirt 80 cc ab, versetzt diese mit überschüssigem Barytwasser und füllt auf 150 cc auf. Nach dem Absetzen wird filtrirt, aus dem Filtrate wird das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt und mit 75 cc des Filtrats, welche 2 g Extract entsprechen, in der oben beschriebenen Weise weiter verfahren. (**36**, 1889. p. 577; **19**, 1889. p. 996; **134**, 1889. p. 581 u. 582.)

In einer Besprechung über die *rationelle Darstellung und Werthbestimmung einiger galenischer Präparate, unter besonderer Berücksichtigung der Extracte,* führte Pöhl aus, dass man bei der Darstellung derselben alle Ursachen ausschliessen müsse, welche eine Zersetzung der wirksamen Pflanzentheile bedingen, nämlich Gährungsvorgänge, hohe Temperatur, Oxydation. Zu diesem

Digitized by Google

Zwecke habe man bei der Darstellung 1. von den schablonenhaften Methoden abzusehen, vielmehr in jedem Falle den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Drogen und ihrer wirksamen Bestandtheile Rechnung zu tragen, d. h. die Darstellungsweise ist der Eigenart der Droge anzupassen; 2. die Extraction ist mit der möglichst kleinsten Flüssigkeitsmenge auszuführen, um so mehr, als concentrirte Lösungen bisweilen ein grösseres Lösungsvermögen für gewisse Stoffe zeigen; 3. Einführung der Perkolation; 4. Ausschliessung von Gährungsvorgängen durch Sterilisation oder durch unschädliche antiseptische oder solche Mittel, welche sich beim Eindampfen wieder verflüchtigen, z. B. Benzaldehyd, Thymol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w.; 5. das Einengen hat im Vacuum bei nicht über 40° zu erfolgen. Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes gewisser Extracte wurde das Dieterich'sche Verfahren empfohlen. (**134**, 1889. p. 121; **36**, 1889. p. 291.)

Die *Untersuchung verschiedener Extracte auf Kupfergehalt* hat D. P. Shuler ausgeführt, indem er 3 bis 4 g im Porcellantiegel einäscherte, zur erkalteten Asche 10 bis 15 concentrirte H_2SO_4 fügte, dann erwärmte, bis H_2SO_4-Dämpfe anfingen zu entweichen, nach dem Erkalten 10 cc Wasser zusetzte und das Filtrat hiervon auf 20 cc mit Wasser ergänzte. Nach Neutralisation mit Kalilauge und Ansäuerung mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure wurde nach der von Cresti (Gazz. chim. Ital. 1877. No. 7, p. 220) angegebenen Methode auf Kupfer geprüft, indem in die Flüssigkeit ein Platinblech und mit letzterem in Berührung ein Stückchen Zink gebracht wurde. Nach mehrstündiger Einwirkung wurde das Platinblech aus der Flüssigkeit genommen, Dämpfen von Brom und Bromwasserstoffsäure (aus concentrirter HBr + festem KBr) ausgesetzt; wobei bei Anwesenheit von Cu eine violette bis purpurrothe Farbenreaction eintrat (entstehend durch Lösung von Kupferbromid in Bromwasserstoffsäure). Diese Reaction tritt noch ein bei einem Gehalte von 1 Theil Cu in 100000 Theilen Extract. Shuler fand von 21 untersuchten Extracten 3 (Taraxac., Gentian., Damian.) weniger, 4 (Cannabis, dito andere Sorte, Humul. Lupul., Digital.) stärker kupferhaltig, 4 Sorten (Bellad., Strychni, Ignatia., Taraxac.) frei von Kupfer; 1 Fluidextract (Berberis) enthielt Spuren; 6 Sorten gaben noch bemerkbare Cu-Reaction. In keinem Falle aber war die Menge des vorhandenen Kupfers so beträchtlich, dass ein schädlicher Einfluss auf die Gesundheit bei Anwendung der Extracte hätte befürchtet werden können. (durch **19**, 1889. p. 421.)

Das von Pannetier angegebene Verfahren zum *Nachweis von Dextrin in narkotischen Extracten* (s. Jahresber. 1888. p. 400) hält van der Mark (Ned. Tijdschr. voor Ph.) für ungenau, indem das Dextrin in 6 Theilen 50 %igen Alkohols löslich ist und bei der vorerwähnten Behandlung ein Alkohol von 48 % erhalten wird. Zum qualitativen Nachweis einer Fälschung mit Dextrin empfiehlt Verf. wie folgt zu verfahren: Man fällt aus 2 g Extract in 50 cc Wasser mittelst Bleiessig aus, entbleit mit Schwefelwasser-

Digitized by Google

stoff und invertirt mit 2 %iger Salzsäure. Sind jetzt zur Reduction nicht mehr als 2,5 cc Fehling'scher Lösung nothwendig, so kann ein Extr. Belladonnae oder Extr. Hyoscyam. spirit. als frei von zugesetztem Dextrin angesehen werden. (d. **36**, 1889. p. 321; **134**, 1889. p. 246.)

Ueber die *Anwendung von Kälte bei Darstellung pharmaceutischer Extracte* brachte L. A. Adrian einen längeren Aufsatz. Die durch eine Filterpresse geklärten wässerigen, durch Maceration, Digestion, Abkochung etc. erhaltenen Extractbrühen werden in einer Ammoniak-Eismaschine abgekühlt, so dass die Eisblöcke — 10° Temperatur haben. Die Eisblöcke werden hierauf in einer Maschine in kürzester Zeit zu Schnee zerrieben und sofort in einer Schleudermaschine ausgeschleudert. Auf diese Weise werden 75 % Wasser entfernt, welche als Schnee in der Schleuder zurückbleiben, während die ablaufende concentrirte Extractbrühe nochmals genau derselben Behandlung unterworfen, diesmal aber auf — 20° abgekühlt wird. Durch diese zweimalige Behandlung ist die Flüssigkeit auf 12 bis 15 % vermindert; dieselbe wird nun in einem Vacuumapparat bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur eingedampft. Um zu vermeiden, dass sich im Vacuum an der Oberfläche des Inhaltes eine trockenere Kruste bildet, hat Adrian seinem Vacuumapparat cylindrische Gestalt und die Einrichtung gegeben, während der Verdampfung zu pendeln. Die von Adrian nach diesem Verfahren hergestellten Extracte weichen von den nur im Vacuum bereiteten, noch mehr aber von den im Dampfbad eingedickten Extracten, günstig ab. Sie sind heller von Farbe, geben fast klare Lösungen und besitzen in hohem Grade den besonderen Charakter der Substanzen, aus denen sie dargestellt sind. (**75**, 1889. T. 20. p. 7; **19**, 1889. p. 765; **36**, 1889. p. 281; **134**, 1889. p. 392; **99**, 1889. p. 304; **116**, 1889. p. 357.)

Amédée und G. Vée wenden folgendes Verfahren an. Die Extractbrühen werden in mit Rührwerk versehenen, vernickelten Gefässen in eine abgekühlte Chlorcalciumlösung gebracht. Der Inhalt derselben erstarrt durch die Bewegungen des Rührwerks nicht zu einem festen Klumpen, sondern nur zu einem dicken Brei, der in einer abgekühlten Schleuder behandelt wird. Die von der Schleuder erhaltene concentrirte Extractbrühe (etwa aus $^2/_3$ Wasser und $^1/_3$ Extract bestehend) wird darauf im luftverdünnten Raume unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure zum dicken Extract gebracht, was bei 1 cm dicken Schichten in 2 bis 3 Tagen erreicht wird. Die Herstellungsdauer trockener Extracte ist verschieden je nach der Natur der betreffenden Extracte. Die Anwendung von Kalk als austrocknendes Mittel ist wegen des Stäubens des Kalkes nicht wohl anwendbar; die Anwendung der Schwefelsäure ist billig, da diese auch nach der eingetretenen Verdünnung noch für gewisse Zwecke verwerthbar ist. (**75**, 1889. T. 20. p. 52; **36**, 1889. p. 530; **99**, 1889. p. 713.)

Digitized by Google

Extractum Aconiti und Belladonnae. R. Wright fand, dass zum Ausziehen von Belladonnawurzeln die besten Resultate mit einer aus vier Theilen Alkohol und einem Theil Chloroform bereiteten Mischung erzielt würden, während man bei Aconitknollen mit drei Volumen Alkohol und einem Volumen Chloroform am Weitesten käme. (**134**, 1889. p. 576.)

Extractum Aloës. Ueber das Verhalten des Aloëextracts zum Klunge'schen Reagens siehe diesen Jahresber. p. 64 u. 65, auch **36**, 1889. p. 291.

Extractum campechianum. Zum Nachweis von Zucker im Blauholzextract giebt O. Schweissinger folgendes Verfahren an: 3 bis 5 g Extract werden in 50 cc Wasser gelöst, mit 10 cc Bleiessig versetzt, stark durchgeschüttelt und nach kurzem Stehen durch ein trocknes Filter filtrirt. Das Filtrat wird polarisirt. Dann versetzt man es mit soviel Salzsäure, dass das Blei als Chlorblei gefällt wird und noch etwa 0,5 g Salzsäure vorhanden sind. Man erhitzt darauf 1/2 Stunde hindurch am Rückflusskühler, lässt erkalten, neutralisirt ohne das ausgeschiedene Chlorblei zu beachten, mit Natriumcarbonat, filtrirt und titrirt mit Fehling-scher Lösung. Reines Blauholzextract giebt bei dieser Behandlung ein Filtrat, welches die Ebene des polarisirten Lichtes nicht oder wenig, jedenfalls aber nicht nach rechts dreht. Ebensowenig enthält das Filtrat Substanzen, welche die Fehling'sche Lösung reduciren. Von 6 untersuchten Extracten waren 2 verdächtig (titrimetrisch 6—8 Zucker gefunden), 1 bestimmt verfälscht (titrimetrisch 20 Zucker gefunden), welche Angaben sich höchst wahrscheinlich auf den gefundenen Procentgehalt beziehen. (**36**, 1889. p. 50; **134**, 1889. p. 91.)

Extractum Cascara Sagrada compositum. Cascar. Sagrada 10, Rad. Liquirit. 10, Rad. Berber. aquifol. 5, Gemisch von Spiritus (2 Th.) und Wasser (1 Th.) q. s. zu 25 Th. Fluidextract. (**36**, 1889. p. 280.)

Extractum Chinae liquidum de Vrij. Hinsichtlich dieses Präparats hat sich zur Zeit ein Streit darüber entsponnen, ob nur das im Vacuum bereitete Extract allein das echte sei oder ob auch auf dem gewöhnlichen Wasserbade bereitete Extracte Anspruch auf diese Bezeichnung haben. W. Stoeder vertritt energisch die letztere Auffassung. Bekanntlich ist das Extract ein mit salzsaurem Wasser und Glycerin aus der Rinde bereiteter Auszug, der fast alle Alkaloïde, die Chinotannate und einige Extractivstoffe enthält. Die in den Anpreisungen vorkommende Versicherung, dass die Auszüge von Chinawachs und andern magenbeschwerenden Stoffen frei sein sollen, hält Stoeder deshalb für Prahlerei, weil überhaupt Chinawachs nicht in die wässerigen Auszüge übergeht. Die von Stoeder empfohlene Vorschrift ist folgende: Das Pulver der Rinde, dessen Gehalt an Alkaloïden vorher bestimmt ist, wird mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure (73 HCl auf 300 Alkaloïde), Glycerin (ein Zehntel vom Gewicht der Rinde) und dem dreifachen Gewicht destillirten

Digitized by Google

Wassers vermischt, sofort in einen Percolator gebracht und dieser geschlossen. Man lässt während 24 Stunden maceriren, öffnet dann den Percolator, lässt die Flüssigkeit vollständig ablaufen und fügt so lange destillirtes Wasser bei, bis die Chinotannate fast ganz gelöst sind. Das erhaltene ganz klare Percolat wird in einer Porcellanschale, die mit einem Trichter, worin ein Thermometer angebracht ist, bedeckt wird, bei ungefähr 70° im Wasserbade eingeengt, bis das Gewicht mit dem der angewandten Chinarinde übereinstimmt. Ein auf diese Weise aus einer Rinde mit 6,52 % Alkaloïden selbst bereitetes Extract wurde von Stoeder mit zwei anderen im Vacuum bereiteten Extracten (1. von Nanning; 2. von Mouw und Kruysse) verglichen und zwar in Bezug auf den Gehalt an Säure, Alkaloïden, Chinotannaten, trocknem Extract, Löslichkeit in Wasser und Verhalten gegen Spiritus absolutus. Es ergab sich hierbei, dass das auf dem Wasserbade bereitete Extract ebenso gut war wie die im Vacuum bereiteten, nur beim Versetzen mit Wasser trübte es sich etwas mehr. Stoeder glaubt jedoch, dass das Extract sich völlig klar lösen wird, wenn man die beim Eindampfen sich verflüchtigende Säure wieder ersetzt. Die drei Extracte verhielten sich wie folgt

	Nanning	Mouw und Kruysse	Stoeder
Säure (cc 1/10 Normal-Kalilauge . . .	9,0	10,5	9,1
Alkaloïde	4,71 %	5,28 %	6,10 %
Extract	39,5 „	48,9 „	45,7 „
Chinotannate	6,1 „	9,6 „	11,7 „

Die Säure wird bestimmt durch Filtriren und Tüpfeln auf Lackmuspapier. Die Chinotannate werden durch Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff nach de Vrij bestimmt, der Extractgehalt durch Eindampfen von 5 g desselben, die Alkaloïde durch Ausschütteln mit Chloroform. Im Uebrigen wolle man die früheren Mittheilungen vergleichen. (**88**a, 1889. p. 67; **134**, 1889. p. 221; **36**, 1889. p. 324.)

Extractum Colchici. In dem bekannten Process gegen Dr. Flocken und Genossen wegen Vergiftung mit Extract. Colchici (das Dr. F. statt Tinctur verordnet hatte) war Schmiedeberg die Frage vorgelegt, in welchem Verhältniss in Bezug auf Giftgehalt Extractum zu Tinctura Colchici stehe. Schmiedeberg kam zu dem Schlusse, dass Extractum etwa 80 bis 120 mal so giftig wirke als Tinctur, die Maximaldosis demnach 0,050 und 0,075 zu fixiren sei. Welchen Einfluss bei galenischen Präparaten oft die Verschiedenheit der Rohdroge ausübt, zeigte sich übrigens auch bei diesen Untersuchungen. 3 Proben Tinctur, welche verschiedenen Quellen entstammten, wurden, um Extract nach der Vorschrift des französischen Codex zu erhalten, eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, die Lösung wieder eingedampft. Auf 100 Th. berechnet, lieferte die eine Tinctur 0,86 Th., die zweite 1,62 Th., die dritte 0,56 Th. Extract. (**77**, 1889. No. 1.)

Extractum Filicis. G. Greenawalt suchte festzustellen, ob

Digitized by Google

als *wirksamer Bestandtheil* des Extract. filic. mar. äther. die ausgeschiedene Filixsäure oder das fette Oel anzusehen sei. Er kam nach Anstellung von Versuchen zur Erkenntniss, dass beiden Bestandtheilen bandwurmabtreibende Wirkungen zukommen. (**6**, 1889. p. 169; **19**, 1889. p. 571; **36**, 1889. p. 460.)

Zur *Darstellung des Extracts* nach der von Rohn (s. Jahresber. 1888. p. 407) gegebenen Vorschrift bemerken Weppen und Lüders, dass das Entfernen der Spreuschuppen auch von ihnen vorgenommen ward, aber durchaus kein unbedingtes Erforderniss für die Güte des Extractes ist. Das Filtriren der ätherischen Auszüge ist hauptsächlich bei grösseren Mengen nicht zu empfehlen, da die Filter leicht verstopft werden, der Verlust an Aether beträchtlich ist, und die Gefahr, welche bei der ganzen Bereitung des Extracts nicht zu unterschätzen ist, bedeutend erhöht. Filixsäure scheidet sich auch aus concentrirtestem Extracte, wenn solches richtig bereitet, nach kürzerer oder längerer Zeit ab, und es empfiehlt sich Umschütteln des Extracts vor jedesmaliger Abgabe. Am bedenklichsten erscheint ihnen das Abdestilliren der Pressrückstände auf freiem Feuer. (**134**, 1889. p. 6.)

Extr. Hyoscyami mit Liq. Ammon. anisat. wird in Deutschland im Verhältnisse von 1 : 15 oft verschrieben und bildet, nach der Vorschrift bereitet, Ausscheidungen, welche sich pechartig an Boden und Wand festsetzen und durch Schütteln nur äusserst schwer vertheilen lassen. Nach der Ap.-Ztg. hilft man diesem Uebelstande ab, wenn man das Extract mit 5mal so viel Glycerin, als Extract verschrieben wurde, verreibt, und dann erst den Liq. Ammon. anis. zusetzt.

Extractum Malti. Wenn auch das Gerstenmalzextract dermaassen eingebürgert ist, dass ihm in dem Extracte einer anderen Malzart ein ernstlicher Concurrent wohl schwerlich erstehen dürfte, so wurden von E. Dieterich doch Versuche unternommen, das Verhalten der wichtigsten anderen Cerealien beim Maischprocesse kennen zu lernen, bezüglich deren Malzextracte darzustellen; im Anschluss hieran gelangten auch eine Anzahl von Leguminosen nach dieser Richtung hin ur Untersuchung, da die Hoffnung berechtigt erschien, hieraus Malzextracte von hohem Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt zu gewinnen. Gemäss dem in den verschiedenen Malzarten bestimmten Diastasegehalt erscheint es nicht zweifelhaft, dass sich Weizen-, Roggen- und Hafermalzextracte auf dem gewöhnlichen Wege der Gerstenmalzfabrikation herstellen lassen müssen, was auch in der That erfolgte. Alle drei Malzextracte stehen bezüglich des Geschmackes dem Gerstenmalzextract in keiner Weise nach; Dieterich selbst giebt in dieser Beziehung sogar dem Weizenmalzextract den Vorzug. Die Leguminosenmalzextracte sind ausgezeichnet durch hohen Eiweissgehalt, der bei Erbsen- und Wickenmalzextract sogar ziemlich das Dreifache von dem des Gerstenmalzextractes beträgt, und durch den Gehalt an phosphorsauren Salzen, welcher doppelt so gross ist, wie der der Cerealien. Sämmtliche Legu-

Digitized by Google

minosenmalzextracte besitzen jedoch einen bitterlichen, etwas kratzenden Beigeschmack, der dieselben ungeeignet erscheinen lässt, mit den Cerealienmalzextracten in Wettbewerb zu treten. — Als wichtigste Forderungen für ein gutes Malzextract betrachtet Dieterich eine möglichst weitgehende Verzuckerung, also einen hohen Gehalt an Maltose und dementsprechend einen niedrigeren Procentsatz an Dextrin, ferner einen hohen Diastasegehalt und das Vorhandensein einer gewissen Menge von löslichen Eiweisskörpern. Zur Feststellung der Eiweissstoffe trocknet Dieterich 2 g Extract scharf aus, bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl und multiplicirt die erhaltene Zahl mit 6,25. Der Gang eines neuen Verfahrens zur Bestimmung des Dextrins im Malzextract ist folgender: 5 g Malzextract werden in 25 g Wasser gelöst, mit 400 g absoluten Alkohols unter Umrühren im langsamen Strahl versetzt und 12 Stunden zum Absetzen bei Seite gestellt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird filtrirt, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit Alkohol nachgewaschen, in etwa 60 g Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht, filtrirt, abgekühlt und zu 100 cc aufgefüllt. 50 cc dieser Lösung werden zu directer Titration mit Fehling'scher Lösung zur Bestimmung der mit dem Dextrin ausgefällten Maltose benutzt, die übrigen 50 cc werden mit 0,5 cc Salzsäure versetzt, 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, sodann mit Natronlauge genau neutralisirt und wiederum mit Fehling-scher Lösung titrirt. Die Differenz beider Bestimmungen wird auf Dextrin berechnet. Wenn auch dieser Prüfungsmodus eine vollständig genaue Bestimmung von Dextrin und Maltose nicht gestattet, da ersteres ebenfalls, wenngleich schwache, Reduction der Fehling'schen Lösung bewirkt, so kann diese Methode in Ermangelung einer besseren dennoch gutgeheissen werden. — Für die Prüfung des Malzextractes hält Dieterich die Forderung eines bestimmten, und zwar möglichst hohen Diastasegehaltes für die nothwendigste. Die Diastase gehört zu den ungeformten Fermenten, eine bestimmte Menge derselben kann daher auch nur eine bestimmte Menge von Stärke in Dextrin und Maltose überführen; ein etwaiger Zusatz von Stärkekleister wird demnach den Diastasegehalt eines Extractes vermindern. Nach den Untersuchungen Dieterich's verzuckerte ein Theil eines reinen, sorgfältig bereiteten Malzextractes an Stärke fünf Theile. Hinsichtlich der Bestimmung der Diastase schliesst sich Dieterich der bekannten Methode von Dunstan und Dimmock an, mit welcher auch Geissler und Schweissinger befriedigende Ergebnisse erzielt haben. Die von Dieterich empfohlene Ausführung dieser Bestimmung ist bereits im Jahresber. 1888. p. 409 mitgetheilt. (Helfenb. Annalen 1888; **36**, 1889. p. 239 u. 254; **101**, 1889. p. 142.)

Eine Abhandlung von Fr. Söldner „Ueber Extractum Malti und seine Bestandtheile" wendete sich, namentlich hinsichtlich der Bestimmung des Dextrins, gegen die Ausführungen von Dieterich. (**134**, 1889. p. 442 u. 509.)

Digitized by Google

Eine Erwiderung von E. Dieterich auf die von Söldner erhobenen Einwände ist veröffentlicht in **134**, 1889. p. 488.

Ueber *Diastasebestimmungen in Diastase-Malzextracten;* von Fr. Söldner. Darnach soll die von Dieterich abgeänderte Dunstan-Dimmock'sche Methode nur annähernd relative Werthe für den Vergleich der diastatischen Wirkung zweier Diastasemalzextracte oder Fermentlösungen geben und die daraus abgeleiteten Grössen für den absoluten Gehalt an Diastase, weil auf falscher Grundlage der Berechnung basirend, werthlos sein. Unter den Methoden, welche auf dem Reductionsvermögen der Probeflüssigkeit beruhen und dem Proportionalitätsgesetze genügen, ist die handlichste und zuverlässige Resultate gebende die C. Lintner's (Journ. f. pr. Ch. N. F. 34. p. 382), welche Söldner eingehend bespricht. Diese Methode Lintner's unter Berücksichtigung des präexistenten Reductionsvermögens und die Ausdrückung des Fermentativvermögens auf das des Malzes, möchte Verf. im Interesse einer einheitlichen Beurtheilung der diastatischen Wirkung des Diastasemalzextractes, da zur Zeit noch alle Mittel zur sicheren Bestimmung der absoluten Diastasemenge fehlen, der allgemeinen Anwendung empfehlen, wie auch diese Methode seit einiger Zeit zur Bestimmung des Fermentativvermögens des Malzes in Brauereien mit Erfolg Anwendung gefunden hat. (**134**, 1889. p. 493 u. 501.)

E. Dieterich weist die von Söldner gegen seine (D.'s) Methode gemachten Einwendungen entschieden zurück. (**134**, 1889. p. 523.)

E. Dieterich gab späterhin folgende Methode zur *Bestimmung des Dextrins im Malzextract* bekannt: Man löst 5 g Malzextract in 25 cc Wasser, versetzt die Lösung im langsamen Strahl unter Umrühren mit 400 g absoluten Alkohols, stellt 12 Stunden zum Absetzen beiseite, filtrirt darauf die klar gewordene Flüssigkeit, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn durch zweimaliges Aufgiessen von absolutem Alkohol nach; man löst ihn sodann in etwa 60 cc Wasser, kocht die Lösung auf, filtrirt sie und bringt sie nach dem Abkühlen auf 100 cc. Diese Dextrin-Maltoselösung benutzt man zu folgenden Bestimmungen: A. Man erhitzt 50 cc der Dextrin-Maltoselösung mit 4 cc Salzsäure von 25 % HCl-Gehalt in einem Becherglase von etwa 100 cc Inhalt mit aufgelegtem Uhrglase 3 Stunden lang im Wasserbade unter lebhaftem Kochen des Wassers und zwar so, dass das Becherglas bis zum Rande in das Wasserbad eingesenkt erscheint, setzt darauf das Erhitzen nach Entfernung des Uhrglases noch 1/2 Stunde fort, kühlt die Flüssigkeit ab, neutralisirt sie mit Natronlauge und füllt sie wieder auf 50 cc auf. 25 cc dieser Flüssigkeit — findet man über 10 % Dextrin, so empfiehlt es sich, den Versuch mit 20 cc zu wiederholen — verwendet man sodann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn und findet aus dem erhaltenen Kupferwerthe die Menge des Traubenzuckers nach der Allihn'schen Tabelle (Fresenius, Quant. Analyse

Digitized by Google

1884. p. 597). — B. Man verwendet 25 cc der Dextrin-Maltoselösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung der mitgefällten Maltose nach Soxhlet (E. Schmidt, Pharmac. Chemie 1889. II. p. 780), findet aus der erhaltenen Kupfermenge nach der Wein'schen Tabelle die Maltose und berechnet letztere durch Division mit 0,95 auf Traubenzucker. Aus der Differenz beider Traubenzuckermengen findet man durch Multiplication mit 0,9 das Dextrin. (Helfenb. Annal. 1889. p. 42.)

Präparate mit Malzextract nach E. Dieterich. Löslicher Malz-Cacao: 300 Theile Extractum Malti siccum (Helfenberg), 200 Th. Cacao exoleatum solubile pulv. und 500 Th. Saccharum pulv. werden gemischt. — Malz-Chocolade: 300 Th. Extractum Malti siccum, 400 Th. Pasta Cacao und 300 Th. Saccharum pulv. werden in einem heissen Mörser gemischt und in Chocoladetafeln ausgeschlagen. (Helfenberger Geschäftsbericht 1888 durch **36**, 1889. p. 318.)

Extractum Rhei compositum. Extr. Rhei 30, Extract. Aloës 10, Resin. Jalap. 5, Rad. Liquirit. 20. (**134**, 1889. p. 681.)

Extractum Scopolae spirituosum. Ueber die Darstellung dieses Extracts und einiger aus demselben gefertigten Präparate (Empl., Liniment., Tinct. und Ungt. Scopolae) siehe **134**, 1889. p. 778.

Extractum Stramonii. Bei den aus dem Samen bereiteten Extracten schreibt die englische Pharmakopöe eine vorherige Entfernung des Fettes durch Aether vor, während A. W. Gerrard glaubt, den Aether sparen zu können, indem er verdünnten Spiritus zum Ausziehen verwendet, der das Fett ungelöst zurücklässt. Er wies nach, dass der Daturingehalt von Extract nach seiner Methode bereitet der nämliche ist, als beim Arbeiten nach der Pharmakopöe. (**134**, 1889. p. 570.)

Extractum Strychni. Zur *Bestimmung des Alkaloïdgehalts* im Extractum Strychni empfiehlt L. van Itallie folgendes Verfahren: 2 g Extract werden unter Ansäuerung mit einigen Tropfen Schwefelsäure mit Wasser auf 20 cc gelöst. Dann wird eine Stunde lang macerirt und mit 10 cc Bleizuckerlösung (1 = 10) versetzt. Man filtrirt dann durch ein trockenes Filter 20 cc ab, versetzt sie mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure (1 = 25), filtrirt nach dem Absetzen wiederum 20 cc ab und versetzt diese mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, schüttelt dreimal mit dem gleichen Volumen Chloroform aus und destillirt das Chloroform ab, wobei die Alkaloïde als eine gelbliche Masse zurückbleiben. Diese wird in 15 cc $^1/_{10}$-Normalsäure gelöst und die überschüssige Säure mit $^1/_{100}$-Normallauge zurücktitrirt; aus der Differenz berechnet sich leicht der Alkaloïdgehalt. Verfasser erhielt bei verschiedenen Extracten 11,2 bis zu 19 % Alkaloïd und plädirt deshalb für Festsetzung von Grenzzahlen. Er hält die Methode, trotzdem sie etwas umständlich ist, für empfehlenswerther als die von Holst und Beckurts in Jahresber. 1887, p. 465. (**88**a, 1889. p. 4; **19**, 1889. p. 184.)

Digitized by Google

Nach B. van der Marck, welcher gleichfalls über die Bestimmung der Alkaloïde in Pulv. und Extract. Strychni berichtet, empfiehlt es sich, das im Handel gewöhnlich als Pulv. subtiliss. vorkommende Pulver vor der Behandlung im Extractionsapparat mit geglühtem Sand abzureiben. Die weitere Vorschrift, die sich an die Arbeit von Kremel (Pharm. Post 1888, 534) anschliesst, lautet: 5 g Pulver werden nach dem Abreiben mit 45 g Sand mit 40 cc eines Gemenges von 3 Th. Chloroform und 1 Th. Alkohol extrahirt, was nach 3 Stunden geschehen ist. Hierauf wird zuerst mit 25 cc und dann zweimal mit 15 cc einer 10 %igen Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach dem Filtriren durch ein nasses Filter und Alkalischmachen mittelst Ammoniak wird mit 25 cc und zweimal mit 20 cc Chloroform wieder ausgeschüttelt, abdestillirt und der Rückstand im gewogenen Kolben bestimmt. An Stelle der starken 10 %igen Säure bringt M. eine 1 %ige Säure in Vorschlag, mit welcher sich ebenfalls gute Resultate erhalten lassen sollen. (**88** a, 1889. p. 8; **134**, 1889. p. 57.)

Ueber die von E. Dieterich gegen die obige von van Itallie angegebene Methode geltend gemachten Bedenken s. p. 442.

Ueber das *Verhältniss von Strychnin und Brucin in den Strychnos-Präparaten* berichtete H. Beckurts. Nach seiner früher (s. Jahresber. 1887. p. 465) beschriebenen Methode hatte er Strychnin- und Brucingehalt in den Extracten bestimmt und bei 5 Untersuchungen das Verhältniss: Strychnin 42—54, Brucin 58—46 gefunden. (Die Trennung des Strychnins vom Brucin gelingt mit Ferrocyankalium, von dem solange zum Gemisch zugesetzt wird, bis ein herausgenommener Tropfen mit Eisen Blaufärbung giebt; der Strychninniederschlag ist nahezu unlöslich, während das Brucin vollständig in Lösung bleibt.) — Nehmen wir nun an, wir hätten ein Normalextract von 15 % Gesammtalkaloïden, wie es mehrererseits vorgeschlagen wurde, so würde sich der Strychningehalt bei dem strychninreichsten dieser Extracte zu 8,1 %, bei den strychninärmsten zu 6,3 % ergeben, also ein Unterschied von 1,8 % obwalten.

Nach Falk ist der Unterschied zwischen der Wirkung des Brucins und des Strychnins ein sehr grosser; die Wirkung des Brucins soll 38½ mal schwächer als die des Strychnins sein. Ist der Unterschied in der Wirkungsintensität wirklich ein so bedeutender, so dürfte mit der Normirung des Gesammtalkaloïdgehaltes nur sehr Ungenügendes geschaffen sein; es würde dann vielmehr vorzuziehen sein, einen bestimmten Strychningehalt zu fordern, ohne Rücksicht auf das Brucin, von dem man immerhin eine dem Strychnin ungefähr gleiche Menge annehmen könnte, denn es leuchtet ein, dass unter der angegebenen Bedingung Extracte mit bestimmtem Strychningehalt und dabei innerhalb der Grenzen von 1,8 % schwankendem Brucingehalt von weit gleichmässigerem Wirkungswerth sind, als solche, die bei einem bestimmten Gehalt an Gesammtalkaloïd eine Schwankung des Strychningehaltes innerhalb der Grenzen von 1,8 % möglich lassen. (**36**, 1889. p. 574.)

Digitized by Google

Extractum Tamarindorum italienischer Herkunft besitzt deshalb eine grössere Wirksamkeit, weil die Fabrikanten den grösseren Theil der darin enthaltenen Säure mit Magnesiumcarbonat abstumpfen. Nach den Erfahrungen von E. Dieterich braucht man auf 1 kg des Extractes 100,0 g Magnesium carbonicum, um 70 bis 80 % der im Extract enthaltenen Säure zu binden. (**36**, 1889. p. 345.)

Succus Juniperi inspissatus. Die Forderung der Pharmakopöecommission, dass Succ. Junip. inspissat. trübe braun sein soll, ist höchst beachtenswerth und liefert nach Weppen und Lüders fast die einzige Garantie für vorschriftsmässige Bereitung, denn der eigenthümliche Geruch und Geschmack der Wachholderbeeren sind auch dem im Handel befindlichen Präparate eigen. Letzteres wird jedoch lediglich aus den bei der Oeldestillation abfallenden Rückständen bereitet und sieht deshalb klar und blank aus, weil es gar kein Oel mehr enthält. (**134**, 1889. p. 66.)

Der Ausspruch von E. Dieterich auf der 1889er Naturforscherversammlung (s. p. 362), dass die Annahme, der Succus Juniperi werde aus den durch Destillation vom ätherischen Oel befreiten Beeren gemacht, irrthümlich sei, vielmehr in den Fabriken zunächst der Succus dargestellt und dann das Oel abgetrieben würde, auch die im Handel vorkommende Waare direct gefälscht sei, — steht, wie Weppen und Lüders mittheilen, im Widerspruch mit ihren Behauptungen (s. oben), dass der Succus Juniperi des Handels ein Nebenproduct wäre und aus den Beeren nach Abtreibung des Oeles bereitet würde. Wie Schimmel & Co. behaupten auch sie, dass eine solche Waare freilich nicht den Vorschriften der Pharm. Germ. II entspreche, aber durchaus nicht gefälscht sei. — Weitere Mittheilungen von E. Dieterich und Weppen u. Lüders siehe **134**, 1889. p. 330, 352, 371 u. 675.

Extracta fluida.

Bei *Darstellung der Fluidextracte* ist nach J. U. Lloyd die annähernde Zurückführung der trocknen Drogen zu dem natürlichen Zustande durch Anfeuchten derselben mit Wasser vor dem Einpacken in den Percolator von nicht zu unterschätzendem Vortheil. Es ist bekannt, dass verdünnter Weingeist lufttrockenes Pflanzengewebe, selbst wenn es nicht in Pulverform vorliegt, leicht durchdringt, während für starken Weingeist das Gegentheil zu gelten scheint, selbst wenn die auszuziehenden Bestandtheile in demselben leichter löslich sind, denn er verhärtet das Zellgewebe oberflächlich durch Wasserentziehung. Man soll daher das Drogenpulver, um eine schnellere und vollständigere Erschöpfung desselben zu erzielen, nicht sofort mit dem zur Percolation bestimmten Menstruum, sondern zuerst durch Besprengen mit Wasser mässig durchfeuchten und 10 bis 12 Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen lassen. Dann erst durchfeuchtet man es mit Alkohol und packt es zur Maceration und darauf erfolgenden Percolation in den Percolator. Die Menge des Alkohols ist

Digitized by Google

natürlich so zu bemessen, dass derselbe mit dem zuvor verbrauchten Wasser der Alkoholstärke des vorgeschriebenen Menstruums entspricht. Dieses Verfahren bietet noch den Vortheil, dass in den verschiedenen Stadien der Percolation schleimige und unwirksame Pflanzenbestandtheile abgeschieden werden und dass damit die spätere Bildung von Niederschlägen in den fertigen Extracten vermindert oder vermieden wird. Auch ermöglicht diese Methode die bei vielen Drogen wünschenswerthe Verwendung eines weniger feinen Pulvers. (**101**, 1889. p. 165; **36**, 1889. p. 545; **19**, 1889. p. 800; **116**, 1889. p. 304.)

Extracta fluida zur Bereitung von Sirupen. Mrasek giebt Vorschriften zur Bereitung verschiedener Sirupe aus Sirupus simplex und Fluidextracten. In den Fällen, in denen die betreffenden Drogen ätherische Oele enthalten, die beim Eindampfen des Fluidextractes zum Theil verloren gehen, werden dieselben wieder ersetzt; so wird z. B. das Fluidextract von Mentha piperita in Aqua Menthae aufgelöst, bei Sirupus corticis Aurantii wird etwas Tinctur zugefügt. (**92**, 1889. p. 763; **36**, 1889. p. 762.)

Extractum Apocyni fluidum. Eine Mischung, bestehend aus 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser mit 10 % Glycerin, soll das geeignetste Menstruum zur Herstellung des rationellen Fluidextractes sein. (**6**, 1889. No. 3; **19**, 1889. p. 519.)

Extractum Cascarae Sagradae fluidum, von H. Unger selbst dargestellt, gab nach den letzten beiden Darstellungen 1888 und 1889: Spec. Gewicht —, Trockenrückstand 27,8, Asche 1,24, bezw. spec. Gewicht 1,077, Trockenrückstand 27,05, Asche — %. Die Asche enthielt Kieselsäure, Kohlensäure, Magnesia, Phosphorsäure, Eisen, Kalk, Kali, Natron, Schwefelsäure und Salzsäure. (Dietrich hat ziemlich übereinstimmend 27,93 % Trockenrückstand erhalten.) (**134**, 1889. p. 768.)

Wie H. Helbing beobachtete, verliert das Extractum Cascarae sagradae fluidum durch die Länge der Zeit seinen ursprünglichen bitteren Geschmack und gleichzeitig seine Wirkung; darnach wäre ein nicht entbittertes Fluidextract von Cascara sagrada als officinelles Präparat vorzuziehen, da durch den Geschmack auf das Alter und die Güte des Präparats geschlossen werden kann. (**134**, 1889. p. 699.)

Ueber den Nachweis der Aloë in Extract. Cascarae Sagradae fluidum s. p. 64.

Extractum Condurango fluidum. Marpmann extrahirt die Rinde in den von ihm construirten Percolator mit 45 %igen Spiritus; bei einer Druckhöhe von 8 m ist angeblich ein Druck von über eine Atmosphäre erhalten worden (was mit der Berechnung nicht stimmt). Die Fluidextracte verschiedener Rindensorten schmecken angenehm aromatisch, nicht scharf pfefferartig, wie es die Venezuelarinde thut; das Extract mischt sich in 10 Theilen Wasser ohne Trübung, giebt aber mit absolutem Alkohol 1 + 4 vermischt eine gelbe Fällung. Die Condurangorinde fand M.

Digitized by Google

kautschuckhaltig; nach ihm darf das Kautschuk der Rinde vor der Extractbereitung nicht entzogen werden. (**14**, 1889. p. 42; **36**, 1889. p. 72.)

Extractum Hydrastis canad. fluid. Bei Untersuchung verschiedener in den Jahren 1886 bis 1888 selbst dargestellter Extracte erhielt H. Unger unter sich sehr abweichende Resultate, nämlich spec. Gewicht 1,049 bis 1,070, Trockenrückstand 21,4 bis 30 % (Asche 2,31 %), ein Beweis für die damalige sehr ungleichmässige Beschaffenheit der Rohdroge. Neuerdings (1889) wurden bei zwei Darstellungen gleichmässigere Resultate erhalten: Spec. Gewicht 1,060 bezw. 1,0694, Trockenrückstand 23,04 bezw. 23,702 % (Asche 1,99 %). Die Asche enthielt Spuren SiO_2, viel Mg, Ca, Spuren Fe, Mn, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Kali und Natron. Der Wurzelstock der zu den letzten Darstellungen benutzten Droge ergab 4,793, die Wurzelfasern 7,67 % Asche. (Dieterich giebt für das Fluidextract 19,44, Schmitt 15,8 bis 25 % Trockenrückstand an.) (**134**, 1889. p. 768.)

G. B. Schmidt untersuchte vier Muster dieses Extractes auf ihren Gehalt an Alkaloïden und festen Stoffen und fand:

	Alkaloïde in %.	Feste Stoffe in %.	spec. Gew.
A.	6,11	25	0,9936
B.	7,40	23	0,9620
C.	6,60	24	1,0700
D.	5,24	15,8	1,0085

Die beiden ersten Muster waren selbst bereitete Extracte, C und D dagegen Handelswaare. Nach Wefers Bettink soll ein Minimalgehalt von 6 % an Alkaloïden verlangt werden. Die merkbaren Unterschiede von A und B ergaben sich dadurch, dass Extract A aus feinem und lose in den Percolator eingebrachtem Pulver bereitet wurde, während für Extract B grobes, fest eingedrücktes Pulver in Anwendung kam, somit musste die Einwirkung, obschon das Pulver feiner war, schneller verlaufen als bei B. Die festen Stoffe wurden durch Eindampfen einer abgewogenen Menge auf dem Wasserbade und Trocknen im Trockenkasten bis zum constanten Gewicht ermittelt. Aus den erhaltenen Zahlen ergiebt sich, dass aus der Ermittelung des specifischen Gewichtes oder des Gewichtes an festen Stoffen kein Schluss auf den Gehalt an Alkaloïden gezogen werden kann. (**88a**, 1889. p. 146; **134**, 1889. p. 370.)

Extractum Ipecacuanhae fluidum. J. Braithwaite und J. Umney jun. empfehlen den Gebrauch eines standarisirten Fluidextracts und Vin. Ipecacuanh., wobei der Emetingehalt bestimmt wird. Als Menstruum wird Spirit. rect. genommen, nach einmaligem Erschöpfen nachgefüllt und etwas Kalkmilch zugesetzt, durch welches Verfahren alles Emetin ausgezogen wurde. Zur Bestimmung des Emetins empfehlen die Autoren Ransom's Methode und zwar sollen 100 cc Fluidextract 1,25 Emetin enthalten, was dem Durchschnittsgehalt der von denselben unter-

Digitized by Google

suchten Ipecacuanhasorten entspräche. Durch Verdünnen des Fluidextracts mit Sherry 1:20 wird dann der Vinum Ipecacuanh. hergestellt. — Die Autoren untersuchten eine Reihe nach der jetzigen Pharmakopöe gearbeiteten Handelsmuster von Vin. Ipecacuanh. und zeigen durch die Ungleichheit des darin enthaltenen Emetingehalts die Nothwendigkeit der Einführung eines standarisirten Extracts und Weines. (**134**, 1889. p. 574.)

Extractum Sennae fol. fluid., von H. Unger selbst dargestellt, zeigte 1,164 spec. Gewicht, 38,36 Trockenrückstand und 6,67 % Asche; letztere enthält viel Kohlensäure. (**134**, 1889. p. 768.)

Infusa.

Infusum Digitalis. England hat nach dem Am. Journ. Pharm. vergleichende Versuche darüber angestellt, ob es vortheilhafter ist, das Infus. Digital. auf heissem Wege durch Infusion, oder kaltem, durch Maceration darzustellen, und gefunden, dass die Maceration ein an wirksamen Bestandtheilen reicheres Infusum liefert. Engl. empfiehlt deshalb die stengel- und blattstielfreien Blätter mit kaltem destill. Wasser eine Stunde stehen zu lassen. Man gewinnt dadurch ein Präparat, welches nicht wie das auf warmen Wege hergestellte Infusum bei längerem Stehen gelatinirt. (durch **99**, 1839. p. 700.)

Linimenta.

Linimentum Chloroformii; Vorschrift von Boa: 30 g Kampher worden in 225,0 Chloroform gelöst und hierauf so viel weiches Paraffin zugesetzt, dass die gesammte Flüssigkeit 300 cc beträgt. Das neue Chloroformliniment ist dickflüssiger als das officinelle Präparat und eignet sich deshalb besser zum Einreiben als jenes; aus demselben Grunde lässt es sich auch leichter mit anderen Linimenten, wie Belladonna-, Opium-Liniment, mischen. (**91**, 1889. p. 625; **36**, 1889. p. 225.)

Liniment. Styracis c. Balsam. Peruv. lässt sich sehr vortheilhaft wie folgt darstellen: Man mischt 50 Th. Ol. Ricini mit 50 Th. Balsam. peruv. einerseits, ferner 100 Th. Ol. Olivarum mit 100 Th. Styrax liquid. dep. in der Kälte andererseits und vereinigt beide Mischungen unter lebhaftem Agitiren. Die Mischung ist gleichmässiger und haltbarer, als wenn sie ohne Ricinusöl bereitet würde. (**99**, 1889. p. 148; **134**, 1889. p. 137.)

Liquores.

Liquor Colchici comp. Mylius (als Ersatz für Liqueur de Javille). 10 kg Semen Colchici, der noch gelb klebrig ist, werden gemahlen, mit 30 kg heissem Wasser im Percolator erschöpft, die Flüssigkeit mit Steinkohlenbenzol ausgeschüttelt, dieses abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtrirt und nochmals

Digitized by Google

eingedampft. Diese Masse wird in einer Tinctur gelöst, welche hergestellt ist aus 2 kg (? Red.) Pepsin, 2 kg Fruct. Colocynthid., 300 g Acid. hydrochloric., 300 g Extr. Chinae aquos. und 30 kg Vin. Xerense. Die Mischung muss 4 Monate absetzen und wird dann filtrirt. (**134**, 1887. p. 716.)

Liquor Ferri albuminati vinosus. 28,0 Ferri albuminati c. Natrio citrico „Marke Helfenberg" übergiesst man nach E. Bosetti in einer Flasche mit 972,0 Vini Xerensis, den man vorher genau mit verdünnter Natronlauge unter Verwendung empfindlichen (1:40000 HCl) Lakmuspapieres neutralisirte. Man lässt unter zeitweiligem Umschwenken bis zur Lösung stehen, darauf einige Tage absetzen und filtrirt. Der so gewonnene Wein stellt eine im durchfallenden Lichte trübe Flüssigkeit dar, von ca. 0,4% Fe-Gehalt. Da die Verwendung des Ferr. alb. c. Natr. citric. „Marke Helfenberg" gestattet, den Wein neutral zu halten, so tritt hier der oben erwähnte Geruch und Geschmack nur in vermindertem Maasse auf. (**134**, 1889. p. 437.)

(Ueber Liquor Ferri albuminati s. Eiweissstoffe p. 426).

Liquor Ferri peptonati Keysser. Ueber Eigenschaften und Bestandtheile dieses Präparats siehe **134**, 1889. p. 444.

Olea.

Oleum Cantharidatum. Die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins schlug vor, dieses Oel mit „Olivenöl" zu bereiten, damit es zugleich zur Darstellung der Cantharidensalbe benutzt werden kann, und für thierärztliche Zwecke Rüböl anstatt des Olivenöls zu verwenden. (**19**, 1889. p. 355.)

Franz Eger empfiehlt folgende Bereitungsweise: 0,3 g Cantharidin werden mit 20,0 Ol. Ricini und 40,0 Ol. Raparum in einer kleinen Porcellanschale über ganz gelindem freien Feuer bis zur vollständigen Lösung des Cantharidins erwärmt und dann der Rest Ol. Rapar., also 140,0 hinzugefügt. (**134**, 1889. p. 212.)

Oleum cinereum (s. Jahresber. 1888. p. 412) lässt Lang in zweierlei Stärke bereiten, und zwar in der Weise, dass vorerst aus Quecksilber und Lanolin die Salbe dargestellt und diese dann unmittelbar vor dem Gebrauche mit der nöthigen Menge Oel verdünnt wird. Zur Bereitung des Ungt. cinereum lanolinatum mite werden gleiche Theile Lanolin und Quecksilber verrieben bis zur feinsten Vertheilung des Quecksilbers; 6 Theile dieser Salbe mit 4 Theilen Olivenöl geben das Oleum cinereum mite, welches in 10 Theilen 3 Theile metallisches Quecksilber = 30% enthält. Zur Bereitung des Ungt. cinereum lanolinatum fortius werden 30 Theile wasserstofffreies Lanolin in 100—120 Theilen Chloroform gelöst, hierauf in einer Reibschale bis zur fast vollständigen Verflüchtigung des Chloroforms mit 60 Theilen Quecksilber anfänglich agitirt, dann bis zur feinsten Vertheilung des Quecksilbers gerieben. Zur Bereitung von 100—200 g Salbe

Digitized by Google

sind annähernd 4 Stunden erforderlich. 4 Theile dieser Salbe mit 4 Theilen Olivenöl geben das Oleum cinereum fortius, welches in 13 Theilen 6 Theile Quecksilber = ca. 50 % enthält. (**124**, 1888. p. 575; **19**, 1889. p. 125; **36**, 1889. p. 42.)

P. Vigier empfahl folgende Vorschrift: 2,5 g Paraffin. solid., 1 g Ungt. Hydrarg. cin. und 19 g Hydrargyr. werden in einem erwärmten Porcellanmörser zusammengerieben, nach etwa einer Viertelstunde ist die Extinction beendigt; es werden noch 7 g festes Paraffin und 20 g flüssiges Paraffin zugesetzt und das Ganze sorgfältig gemischt. Das so bereitete Oel ist genügend flüssig und enthält 40 % Quecksilber. Anwendung: wöchentlich einmal während eines Zeitraumes von 2 Monaten je $^{2}/_{10}$ einer Pravazspritze = 0,08 Quecksilber. (**76**, 1889. p. 100; **19**, 1889. p. 567; **134**, 1889. p. 132.)

Sublimatöl zu Quecksilbereinspritzungen nach Cruyl: 1,0 g Sublimat wird in Aether gelöst, 100,0 Oel oder auch mehr zugefügt, gemischt, der Aether durch Erhitzen entfernt und die Flüssigkeit wenn nöthig filtrirt. (Als besonders practisch kann dieses Verfahren der Herstellung kaum bezeichnet werden.) (**85**, 1889. p. 468; **36**, 1889. p. 641.)

Pastae.

Zur *Bereitung von Pasten* empfiehlt Gruendler zunächst die Magnesia carbonica, welche das $5^{1}/_{2}$fache ihres Gewichtes an Wasser und das $7^{1}/_{2}$fache an Oel in sich aufsaugen kann, dann folgen Kieselguhr, Bolus alba, Zinkoxyd, Amylum. (**98**, 1889. p. 4; **19**, 1889. p. 564.)

Pasta Cacao cum Oleo Ricini. Nach M. Giraud werden 50 Th. entölten Cacaos mit 100 Th. Zuckerpulver und 50 Th. Ricinusöl im erwärmten Mörser zur Masse verarbeitet, mit Vanille aromatisirt und in Formen ausgegossen oder grössere Pastillen geformt. (Répertoire de Ph. 1889. p. 489.)

Pastilli.

Zur *Unterscheidung der äusserlich gleich aussehenden Pastillen von Antipyrin, Antifebrin, Phenacetin, Salol, Sulfonal, Urethan* benutzt P. Smith als Universalreagens die Salpetersäure. — Mit Recht weist E. Ritsert darauf hin, dass die Brauchbarkeit in diesem Falle nicht äquivalent ist der Einfachheit, denn erstens sind die Unterschiede: gelb, gelblich, sehr lichtgelb, strohgelb, orange, orangegelb zu wenig charakteristisch und zweitens bieten diese Reactionen gar keine Garantie für die Reinheit der betreffenden Arzneitabletten, dieselben können ja zur Hälfte oder mehr mit anderen Stoffen vermengt sein, ohne dass es der Reaction grossen Eintrag brächte. (**134**, 1889. p. 444.)

Pastillen für antiseptische Lösung. Die von Rotter zur Herstellung einer desinficirenden Lösung (Hydrarg. bichlor. 5,

Digitized by Google

Natr. chlor. 25, Acid. carbol. 200, Zinc. chlorat., Zinc. sulfocarbol. je 500, Acid. boric. 300, Acid. salicyl. 60, Thymol., Acid. citric. je 10, Wasser 100 Liter) mit Ausschluss von Sublimat und Carbolsäure (für die sogen. schwache Lösung) vorgeschlagene Mischung von Arzneistoffen ist jetzt auch in Form von Pastillen im Handel zu haben. Dieselben sind, weil sie keine giftigen Stoffe enthalten, ungefärbt und so berechnet, dass eine Pastille auf $^{1}/_{4}$ Liter Wasser zu verbrauchen ist, um den praktischen Aerzten die Verwendung derselben bei kleineren Operationen bequem zu machen. (**36**, 1889. p. 94.)

Santoninzucker. Zur *Herstellung* von Santoninzucker giebt E. Bombelon einige beachtenswerthe Fingerzeige. Zunächst ist die statt mit Eiweiss mit Gelatine und Alaun gefertigte sogen. bruchfreie Santoninwaare des Handels zu verwerfen. Ferner schlägt Bombelon vor, dem Santoninzucker statt der bisher üblichen Kegelform etwa die Gestalt von Würfelzucker mit gekerbtem Rand zu geben, um das Eingeben zu erleichtern, und schliesslich ist statt des Santonins das durch völlige Geschmacklosigkeit ausgezeichnete und weniger Gelbsehen verursachende gebundene Santonin (Natrium santonicum) zu verwenden. (d. **36**, 1889. p. 204.)

Ueber *Carbolsäurepastillen* von Rademann, welche unter Zusatz von Borsäure unter Druck hergestellt werden, sowie über diejenigen von Sauter, welche einfach durch Druck in Pastillenform gebracht sind, siehe die Mittheilungen in **36**, 1889. p. 471, 502 u. 792; **134**, 1889. No. 54 u. No. 87.

Zur *Versilberung von Salmiakpastillen* empfiehlt G. Gruber folgendermaassen zu verfahren: Die Masse wird ausgewalzt, die Platten recht gut trocknen gelassen und mit einer filtrirten, spirituösen Lösung von Tolubalsam (1:40), der noch einige Tropfen Fruchtäther zugesetzt sind, einmal überpinselt. Sodann legt man das Blattsilber direct auf, fixirt es durch Ueberrollen mit einem Mangelholze, lässt die Platten wieder etwas feucht werden und bringt sie dann in die Schneidmaschine. Es gehört etwas Uebung dazu, den richtigen Feuchtigkeitsgrad festzustellen, hat man ihn jedoch erst gefunden, so passirt es eigentlich nie mehr, dass das Silber auf den Platten Risse bekommt. Will man die Pastillen lackirt haben, so muss man eine Tolabalsamlösung verwenden, die im Verhältniss von 1:20 hergestellt ist. Die Ueberpinselung hat dann, wenn nöthig, 2—3 Mal stattzufinden. Derartig lackirte Pastillen sehen sehr hübsch aus, schmecken vortrefflich und halten sich gut. Es bedarf wohl kaum einer Erwähnung, dass diese Lackirung sich nur dann empfiehlt, wenn man im Besitze einer Schneidemaschine ist. Für die Fabrikation von Salmiakpastillen in kleinerem Maassstabe färbt man die bereits geschnittenen und recht scharf getrockneten Pastillen mit folgender Flüssigkeit: Tannin 1,25, Spiritus 30,0, Olei Anisi 2,5, Liq. ferri sesquichlor. gtts. X. Die Pastillen sehen tief schwarz und besonders im Winter, in Folge Aus-

Digitized by Google

krystallisirens des Anisöls, wie bereift aus, halten sich vorzüglich und schmecken gut. (**134**, 1889. p. 39; **36**, 1889. p. 155).

Sublimatpastillen. Um Verwechslungen zu verhüten, empfiehlt G. Vulpius Grünfärbung der Sublimatpastillen. Man erreicht dieses sehr leicht, indem man sich eine Lösung von 0,01 g einer entsprechenden Anilinfarbe in 5,00 g Wasser bereitet und hiervon je 0,1 cc mit 1 g Sublimat und 1 g Kochsalz anreibt. Besonders geeignete Farben sind sogenanntes Diamantgrün und Lichtgrün. Noch sicherer als eine Grünfärbung wäre allerdings eine Aenderung der Form, d. h. eine Ersetzung der Pastille durch abgetheilte Pulver, von denen jedes einzelne die Aufschrift „Gift" zu tragen hätte, ein Vorschlag, welcher keineswegs neu, aber unbeachtet geblieben ist. Uebrigens ist nicht einzusehen, warum man diese Vorsichtsmaassregel, jedes einzelne Stück mit der Bezeichnung „Gift" zu versehen, nicht schon längst bei den Sublimatpastillen angewendet hat. (**14**, 1889. No. 21; **36**, 1889. p. 186.)

Ueber die *gangbarsten Sorten der Gelatinekapseln des Handels* hielt R. Kobert einen Vortrag; siehe **134**, 1889. p. 610, wo im Anschluss hieran auch Mittheilungen über die Fabrikation der Gelatinekapseln sich finden.

Antiseptische Tabletten nach Seiler: Natr. bicarb., Borac. plv. ana 30, Natr. benzoic., Natr. salicyl. ana. 1,3, Eucalyptol., Thymol. je 0,7, Ol. Gaulther. gtt. 6, Menthol. 0,35. Pastillen von 1 g Schwere. (**134**, 1889. p. 407.)

Pilulae.

Ueber *Selbstbereitung der in der Receptur abzugebenden Pillen;* von G. Hochstetter. Bezüglich der Bereitung der Pillen ist hauptsächlich darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie sich im Magen oder den nachfolgenden Verdauungsorganen leicht auflösen. Ein übermässiger Zusatz von Rad. Althaeae zu Pillenmassen erschwert die Löslichkeit im Magen, während Rad. Liquirit. den Zweck erfüllt und namentlich bei Zusatz von etwas Zuckerpulver sehr leicht lösliche Massen liefert. (**47**, 1889. p. 400.)

Pillenmassen mit Harzen, Balsamen, Oelen u. s. w. empfiehlt Stoffel wie folgt zu bereiten: Man reibt Bals. Copaivae, Kreosot, Terpentinöl, Extr. filic. mar. aeth. oder ähnl. erst mit einigen Tropfen Glycerin an und setzt dann q. s. eines Gemisches gleicher Theile Pulv. rad. und Succ. Liquirit. zu. Eine in solcher Weise dargestellte Masse ist sehr knetbar und wird nicht hart. (durch **99**, 1889. p. 880.)

Zur *Bestimmung der Löslichkeit der Pillen* hat H. F. Meyer einen Apparat construirt, in welchem die Prüfung mehrerer Pillensorten resp. die Prüfung derselben Pillensorte auf verschiedene Flüssigkeiten, Wasser, Salzsäure, Magensaft u. s. w. geprüft werden kann. Der Hopttheil des Apparates besteht aus einem Uhrwerk, an welchem eine Scheibe befestigt ist; an dieser Scheibe befinden sich mehrere kleine Gläser, welche durch das Uhrwerk in Bewegung gesetzt werden. Das Uhrwerk steht in einem mit Ther-

Digitized by Google

mostaten verbundenen Glaskasten, welcher von unten schwach erwärmt werden kann. — In der gewöhnlichen Praxis wird man sich zwar meistens des Schüttelns mit der Hand bedienen, für grössere, besonders Fabrikgeschäfte mag der Apparat dagegen Besseres leisten. Handelt es sich nicht um Festhalten einer bestimmten Temperatur, so könnte man auch, um ein fortwährendes Bewegen zu erreichen, ein leichtes Gläschen an einem Mohr'schen Rührapparat, nöthigenfalls an dem Perpendikel einer grossen Uhr befestigen. (Drugg. Bull. 1889. p. 226; **36**, 1889. p. 640.)

Das *Ueberziehen von Pillen mit Chocolade* führt man nach Schlicht am besten in der Weise aus, dass man die Pillen in zwei Hohlkugeln abwechselnd mit Gummischleim und gepulverter Chocolade schüttelt; wenn der Ueberzug genügend dick erscheint, schüttelt man die Pillen in einer Halbkugel von Metall oder auch in einer einfachen Blechschachtel, deren eine Hälfte man gelinde erwärmt hat. Ohne besondere Uebung und ohne Anwendung von theueren Apparaten soll man so mit Chocolade überzogene Pillen erhalten, die an Gleichmässigkeit und schönem Aussehen nichts zu wünschen übrig lassen. (**14**, 1889. p. 558; **36**, 1889. p. 377.)

Zum *Ueberziehen von Pillen* eignet sich nach Wilckens folgendes, zwar bekannte, doch weil sehr brauchbar, des Wiederholens werthe Verfahren: Man feuchtet die Pillen ein wenig mit einer starken, ätherischen Tolubalsamlösung an und schüttelt sie sofort in einen zur Hälfte mit Federweiss (welches man event. mit Saccharin süss machen und mit Vanillin aromatisiren kann) gefüllten Pillenüberzieher, in welchen man sie unter raschem Schwenken kurze Zeit rollt, dann abtrocknen lässt und absiebt. Nun benetzt man je 12 Pillen mit 2 Tropfen verdünnten Gummischleims und rollt sie abermals (1—2 mal das Verfahren noch wiederholend) im Federweiss, worauf man sie trocknet und durch Rollen so lange polirt, bis ein bleibender Glanz entsteht. (durch **99**, 1889. p. 552.)

Das *Ueberzuckern der Pillen* führt Hecker in folgender Weise aus: Die trocknen Pillen werden in einer Schale mit einer Spur Zuckersaft befeuchtet, sodann auf ein Häuflein Zuckerpulver, welches auf einem glatten Bogen ausgebreitet wurde, geschüttet und mit der sorgfältigst gereinigten Hand ganz leicht darinnen gewälzt, bis sie vollständig eingehüllt erscheinen. Sobald dies geschehen ist, giebt man das Ganze auf ein Haarsieb; siebt das überschüssige Pulver leicht ab und trocknet ohne Anwendung von Wärme. Durch Erwärmung würde der Ueberzug Risse erhalten. Eine einmalige Umhüllung ist in den meisten Fällen schon genügend; das Verfahren kann jedoch nach dem Uebertrocknen noch ein- oder zweimal wiederholt werden. (**92**, 1889. p. 419; **36**, 1889. p. 496.)

Cera amylata, Wachs in Pulverform, ein aus gleichen Theilen gelben Wachses und Reisstärke bestehendes Pulvergemisch, empfiehlt H. Hager als ein ebenso bequemes, wie bezüglich der arzneilichen Wirkung völlig indifferentes *Constituens für Pillen*,

Digitized by Google

besonders solche, die ätherische, fette oder empyreumatische Oele oder andere mit Wasser schwer oder nicht mischbare Substanzen, z. B. Extr. Filicis, Menthol, Guajakol, Kreosot etc., enthalten. Die damit hergestellten Pillen lassen sich auch sofort lackiren oder mit Collodium überziehen. — Zur Darstellung des amylirten Wachses schneidet man reines Bienenwachs in ganz dünne Lamellen und lässt diese, vor Staub geschützt, auf einer Platte ausgebreitet bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 8 bis 10 Tage stehen, um alle Feuchtigkeit abtrocknen zu lassen. Dann giebt man ein gleiches Gewicht völlig trockene Reisstärke in eine porcellanene Reibschale mit rauher Reibfläche und mischt die Wachsschnitzel nach und nach unter, indem man nicht zu rasch und ohne zu starkes Drücken reibt. Wärme ist zu vermeiden, die Verreibung geschehe möglichst bei einer Temperatur von 10° bis 12°. Das Pulvergemisch schlägt man durch ein feines Blechsieb und füllt es dann sofort in ein mit Kork fest verschlossenes Glasgefäss, welches man an einem kühlen und dunklen Orte aufbewahrt. (**134**, 1889. p. 244; **19**, 1889. p. 510; **36**, 1889. p. 301.)

Pilulae aloëticae ferratae. Aloës siccat. 10, Ferr. sulfur. c. Alkohol. praecip. 15; f. c. spirit. saponat. pil. 100. Die Aloë kann im Vacuum oder über frischem Aetzkalk getrocknet sein. Die Pillen werden nicht beulig. Das Anpinseln mit Tinct. Aloës trägt nicht als Geschmackscorrigens bei! (**134**, 1889. p. 682.)

Pilulae extracti Filicis; Vorschrift nach R. Steiner: Calomel 0,9, Extract. filicis 3, Cer. flav. 1, Rad. Althae q. s. ad pilul. 60. Man schmilzt das Wachs bei gelinder Temperatur, mischt mittelst eines erwärmten eisernen Spatels das Extract darunter, kühlt schnell durch Einstellen in kaltes Wasser ab und arbeitet dann rasch Calomel und Rad. Althaeae darunter. (**116**, 1889. p. 4.)

(Die Ph. Ztg. knüpft hieran folgende Bemerkung: Da Wachs erst bei 63—64° schmilzt, der Aether aber schon bei 36° siedet, so beruht der gute Erfolg in diesem Falle auf dem Verdampfen des Aethers. — Da nun die Aerzte so häufig das Extr. filicis in Pillen verordnen, so wird es gestattet sein, die bestehenden Schwierigkeiten dadurch zu umgehen, dass man den Aether des Extractes zunächst möglichst abdunsten lässt und sodann mit Hülfe von Rad. liquiritiae, Gummi arabic. und etwas Mel crudum die Pillenmasse anstösst. Honig ist überhaupt ein vortreffliches Bindemittel für ätherische Oele, fett- und wachsartige Substanzen.) (**134**, 1889. p. 67.)

Pilulae Ferri. Die sehr häufig vorkommende Verordnung: „Ferr. sulfur. pur. 5 g, Natr. bicarbonic. 2,5, m. f. pil. 30“ empfiehlt H. L. in der Weise zu bereiten, dass man statt des krystallisirten Ferrosulfats die äquivalente Menge Ferr. sulfur. sicc. mit dem Natriumbicarbonat mischt, dann Cera flava dazu schabt und mit einigen Tropfen Ricinusöl anstösst. Auf diese Weise tritt kein Verlust an Kohlensäure ein und der chemische Process geht ganz im Magen vor sich. (**134**, 1889. p. 714.)

Blaud'sche Pillen, welche lange Zeit plastisch und immer grün

Digitized by Google

bleiben und wegen ihrer leichten Löslichkeit geschätzt sind, werden nach E. Dieterich nach folgender, sehr empfehlenswerther Vorschrift bereitet: 65 Ferr. sulfur. sicc. werden mit 20 Saccharum verrieben, dann 5 Magnes. usta und 10 Rad. Althaeae zugemischt, schliesslich mit 50 Kali carbon. pur. innig verrieben und mit Glycerin zur Pillenmasse angestossen. (**101**, 1889. p. 174.)

Massa pilularum Valleti der Ph. Germ. II. B. Naether weist an der Hand von Analysen nach, dass die Pharmakopöe zur Herstellung der Pillenmasse zu viel Honig verwenden lässt und deshalb die daraus bereiteten Pillen den vorgeschriebenen Eisengehalt nicht haben können. Um immer Pillen von constanter Zusammensetzung zu erlangen, dürfte es zweckmässiger sein, das Verfertigen und Vorräthighalten eines Ferrum carbon. sacchar. mit 25 % Eisen (also 50 bis 52 % $FeCO_3$) anzuordnen und daraus mit Hülfe von Mel depur. und Pulvis Althaeae die Pillen bereiten zu lassen. (**134**, 1889. p. 500; **36**, 1889. p. 518.)

Pilulae Ichthyoli werden gewöhnlich zur Verdeckung ihres Geruches verzuckert; zweckmässiger soll es nach Deni sein, sie mit Tolubalsam zu überziehen, wodurch sie ihren Geruch völlig verlieren. (Aus Pharm. Weekblad durch **134**, 1889. p. 7.)

Pilulae Kalii permanganati; Vorschrift nach H. Miller: Kal. permanganat. 1,2, Kaolin 0,1, Lanolin q. s. f. massa. (**91**, 1889. p. 778; **134**, 1889. p. 243.)

Eine andere Vorschrift lautet: Das feingeriebene Salz wird mit genügendem Quantum Bolus alba oder Kaolin und destillirtem Wasser, oder Vaselin angestossen und zu Pastillen geformt, oder das Salzpulver wird mit möglichst wenig einer plastischen Schmelze aus Paraffin. solid. et liq. (analog einer Wachspillenmasse) zur Form zu bringen gesucht. (**134**, 1889. p. 618.)

Pilulae Kreosoti. In „Fortschritt" empfiehlt A. B. zur Darstellung von Kreosotpillen in folgender Weise zu verfahren: Das Kreosot wird mit dem nöthigen pulverigen Pillenkörper (Pulvis und Succus Liquiritiae) im Mörser gemischt, das Zwei- bis Dreifache des angewendeten Kreosots geschmolzenes gelbes Wachs hinzugefügt und zur Pillenmasse angestossen. (**85**, 1889. No. 1; **36**, 1889. p. 42.)

Nach P. B. Schapers werden 0,5 Th. geschabtes gelbes Wachs mit Hülfe von ein wenig Aetherspiritus zu einer homogenen Masse verarbeitet und hierauf mit der nöthigen Menge Kreosot vermengt. Nach vollkommener Mischung wird die gleiche Menge Magnesia alba zugesetzt (Magnesia usta erwies sich weniger brauchbar) und geknetet, worauf sich sehr gut Pillen von 250 mg herstellen liessen (mit einem Gehalt von 100 mg Kreosot.) (**88a**, 1889. p. 133; **134**, 1889. p. 253; **99**, 1889. p. 387.)

Eine weitere Vorschrift lautet: Mischungen von Kreosot mit Magnesia usta erhärten nach längerem Stehen zu mehr oder weniger festen Massen, je nach der Menge der zugesetzten Magnesia. Beträgt diese z. B. ein Viertel des Gewichtes des

Digitized by Google

Kreosots, so resultirt aus der Mischung nach ein bis zwei Tagen eine Art harter Pasta, die sich beim Ausstechen mit dem Spatel als etwas bröckelig erweist, im Uebrigen aber sich im Mörser unter Zusatz von etwas Althee- oder Liquiritiapulver zu einer guten und plastischen Pillenmasse verarbeiten lässt. (**134**, 1889. p. 552.)

Für *überzuckerte Kreosotpillen* giebt Schlicht folgende Vorschrift: Man schmilzt 2 Th. Wachs, lässt die Schmelze halb erkalten, mischt 4 Th. Kreosot und schliesslich 1 Th. gebrannte Magnesia zu und stellt das Gemisch für 2 bis 3 Tage zur Seite. Sollte die Masse durch ein zu langes Stehen hart geworden sein, so genügt ein gelindes Anwärmen, um selbe zu erweichen. Man kann übrigens die vorgeschriebene Zeit des Stehenlassens wesentlich abkürzen, wenn man der gebrannten Magnesia einige Tropfen Wasser zusetzt. Man formt dann aus der Masse Pillen mit einem der jetzt üblichen Gabe entsprechenden Kreosotgehalt von 0,05 g. Diese Pillen lassen sich nun mit Hülfe von Tragantschleim (oder noch besser mit einer Mischung von Hühnereiweis und Liq. Amm. caust. zu gleichen Theilen) und einem Gemisch von Sacchar. alb. 35 Th. und Amylum 65 Th., dem man etwas Vanillin (1:1000) zusetzen kann, dragiren, indem man sie abwechselnd in einer Holzbüchse, wie sie zum Vergolden und Versilbern von Pillen gebraucht wird, mit Tragantschleim, und in einer zweiten solchen Büchse mit der Mischung von Stärke und Zucker schüttelt, bis die Pillen einen Ueberzug von der gewünschten Dicke haben. Das richtige Verhältniss zwischen Tragantschleim und der Zuckerstärkemischung erhält man leicht durch Versuche. Man muss darauf achten, dass die Wandung der Büchse, in der mit dem Pulver geschüttelt wird, nicht nass wird, und dass die Pillen nach dem letzten Ueberzug noch eben feucht sind. (**14**, 1889. p. 374; **36**, 1889. p. 325.)

Zur Bereitung von Kreosotpillen wird noch folgende Vorschrift empfohlen: Kreosot und Kaliumcarbonat werden zu gleichen Theilen innig verrieben, hierauf eine gleiche Menge (wie die einer einzelnen der ersteren Substanzen) einer Mischung bestehend aus gleichen Theilen Succ. et pulv. rad. Liquirit. zugefügt und zur Masse angestossen; die anfangs etwas weiche Masse lässt sich nach kurzer Zeit schön ausrollen. — Guajakpillen werden ebenso dargestellt, nur dass hier die halbe Gewichtsmenge Kaliumcarbonat genügt. (**134**, 1889. p. 731.)

Kreosotpillen verfertigt G. Hochstetter, indem 1,5 Kreosot, 2,5 Rad. Liquirit., 1,25 Sacch. mit Aq. dest. q. s. angestossen und zu 30 Pillen geformt werden. Diese Pillen trocknen an der Luft leicht ab, sind verhältnissmässig klein, werden nicht feucht und lösen sich in kaltem Wasser binnen 10 Minuten vollständig auf. Zur Verdeckung des Kreosotgeruches überzieht man die Pillen mit Collodium. (**116**, 1889. p. 400.)

Zu *Massa Pilularum Kreosoti* und *M. P. Balsami Copaivae* giebt E. Dieterich folgende Vorschriften: 1. 10 Theile Kreosot

Digitized by Google

und 2 Theile Glycerin verreibt man innig mit einander, setzt das Verreiben mit 10 Theilen Succus Liquiritiae subt. pulv. fort und knetet schliesslich 18 Theile Radix Liquiritiae pulv. hinzu. Das Kreosot verbindet sich mit dem Glycerin und dem Succus emulsionartig, woher es kommt, dass sich die fertige Masse nicht fettig anfühlt; sie enthält 25 % Kreosot, ist plastisch, lässt sich leicht zu Pillen verarbeiten und in gut verschlossenen Gefässen auch längere Zeit aufbewahren. Die aus dieser Masse hergestellten Pillen, die am besten mit fein gepulvertem gerösteten Kaffee bestreut werden, lösen sich leicht in warmem Wasser, während die mit Magnesia bereiteten Pillen oft steinhart und fast unlöslich in warmem Wasser werden. — 2. 10 Theile Balsamum Copaivae und 2 Theile Glycerin verreibt man recht sorgfältig und mischt nacheinander 10 Theile Saccharum pulv., 10 Theile Magnesia usta und endlich 8 Theile Radix Liquiritiae subt. pulv. hinzu. Die Masse enthält 25 % Copaivabalsam, lässt sich gut zu Pillen verarbeiten und kann in gut verschlossenen Gefässen vorräthig gehalten werden. Die daraus hergestellten Pillen erweichen leicht in lauwarmem Wasser und behalten diese Eigenschaft auch bei, wenn sie älter werden. — Eine Massa Pilularum Terebinthinae lässt sich in derselben Weise herstellen. (**36**, 1889. p. 676; **19**, 1889. p. 1094.)

Pilulae Saloli werden am besten in der Weise dargestellt, dass man das Salol mit Traubenzucker zu einer weichen Masse anstösst und dann eine geringe Menge feines Traganthpulver zufügt. (**41**, 1889. p. 398; **134**, 1889. p. 223.)

Nach Angabe von J. Past werden 6 g Salol und 2 g Cer. flav. so lange zusammengerieben, bis sich ein balsamartiges Gemisch gebildet hat, welches man nach Zusatz der etwa noch vorgeschriebenen Ingredienzien mit Hülfe von Magnesia usta und Rad. Althaeae plv. zur Pillenmasse verarbeitet. (durch **134**, 1889. p. 384.)

Pulveres.

Pulvis aërophorus c. Limon. nach Attfield: Natr. bicarb. 20 g, Saccharin. 0,25, Ol. Citri gutt. 12, divide in part. aequal. 12; eines dieser Pulver giebt mit 2 g Acid. tartar. eine Saccharinlimonade. (**134**, 1889. p. 102.)

Pulvis Liquiritiae comp. saccharin. duplex nach Attfield: Saccharin. 0,55, Fol. Sennae 60, Rad. Liquir. 60, Fruct. foenicul. 30, Sulfur. depurat. 30. (**134**, 1880. p. 102.)

Zur *Bereitung gekörnter brausender Salze* ist eine Mischung von 3 Th. Citronensäure und 2 Th. Weinsäure empfehlenswerther als Weinsäure allein, welche sich nur schwer körnen lässt. Der ausschliesslichen Anwendung von Citronensäure, welche eine ziemlich plastische Masse bildet, steht der hohe Preis derselben entgegen. (Aus Prager Rundschau durch **36**, 1889. p. 346.)

Ueber *Dr. Sandow's Mineralwassersalze* siehe die Mittheilungen von E. Mylius in **134**, 1889. p. 121.

Digitized by Google

Sapones.

Ueber *flüssige medicinische Seifen.* N. Saidemann empfiehlt die Verwendung von flüssigen Seifen, da 1) nur bei flüssiger Consistenz der Seife die Einreibung gut erfolgen und Seife nach Belieben entfernt oder auf der Haut belassen werden kann. — 2) Arzneimittel lassen sich mit flüssiger Seife leichter vermischen, in derselben auflösen und in beliebigen Mengen zusetzen, was bei festen Seifen nicht der Fall ist. — 3) Flüssige Seifen können stets aus Pflanzenölen dargestellt werden, welche vor den Thierfetten, welche auch von gefallenen Thieren herstammen können, in sanitärer Beziehung den Vorzug verdienen. — Der Verfasser giebt für seine Seifen folgende Vorschrift: 1 Theil Aetzkali wird in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 4 Th. Oel (Oliven- oder Sesamöl) und $^1/_4$ Th. Alkohol gemischt und das Gemenge 10 Minuten stark geschüttelt: man lässt es eine Stunde unter öfterem Schütteln stehen, verdünnt alsdann mit der gleichen Wassermenge und filtrirt nach mehrtägigem Stehen. Die Seifen haben die Consistenz von dickem Glycerin, enthalten einen Ueberschuss von Fett und bis zu 70 % Wasser. (**133**, 1889. p. 818.)

Ueber *medicinische Seifen* siehe auch die Abhandlung von E. Geissler auf p. 280 u. f.

Sirupi.

Zur *Conservirung der Zuckersäfte* während der warmen Jahreszeit empfiehlt Töllner die Sterilisirung derselben in der Art, dass man die mit dem betreffenden Sirup vollgefüllten Flaschen mit einem Baumwollepfropf verschliesst, im Wasserbade bis zum Siedepunkt erhitzt und einige Zeit in dieser Temperatur erhält. Die so behandelten Sirupe halten sich vortrefflich. (**134**, 1889. p. 406; **36**, 1889. p. 531; **19**, 1889. p. 802.)

Ueber die *Säfte der Ph. Germ. II.* hielt H. Unger einen Vortrag, in welchem er sich gegen die Anwendung von Spiritus zu den zur Bereitung von Sirupen hergestellten Auszügen erklärt, weil dadurch Präparate erzeugt würden, welche immerhin einen gewissen Reiz ausübten und eine solche Wirkung gerade bei Sirupen nicht erwünscht wäre. Er schlägt deshalb vor, Wein zur Bereitung solcher Auszüge zu verwenden, und zeigt verschiedene schöne Sirupe vor (Sir. Althaeae, Liquiritiae, Mannae, Rhei), die auf diese Weise von ihm hergestellt wurden. Diese so bereiteten Sirupe seien bei gleicher Haltbarkeit von ungemein milderem Geschmack als jene, die Spiritus enthielten. Unger gab u. A. folgende Vorschriften: Sir. Althaeae: 50 Eibischwurzel werden mit Wasser abgewaschen, mit 500 dest. Wasser gekocht, geseiht, der Ablauf auf 200 eingedampft, mit 300 Weisswein versetzt, mit 600 Zucker aufgekocht und filtrirt. — Sir. Ipecacuanh: 10 Ipecacuanha werden mit 400 heissen Wassers erschöpft, auf 100 eingedampft, mit 300 Weisswein versetzt, mit 600 Zucker eingekocht und filtrirt. — Sir. Senegae: 50 Senega-

Digitized by Google

wurzel werden mit heissem Wasser erschöpft, der Ablauf auf 100 eingedampft, mit 300 Weisswein und 600 Zucker zu Sirup verkocht. Man gewinnt so einen sehr gut aussehenden, hellbraunen, ausserordentlich wohlschmeckenden Sirup. — Sir. Mannae: 100 Manna werden in 400 Wasser gelöst, auf 200 eingedampft und mit 200 Weisswein und 500 Zucker zu Sirup verkocht. — Sir. Liquirit.: 200 Rad. Liquirit. werden mit Wasser vollständig ausgekocht, das Extract (73) in 600 Xereswein gelöst und die Lösung mit 400 Zucker aufgekocht. (36, 1889. p. 594 u. 627.)

Sir. Althaeae von besonderer Klarheit und Haltbarkeit, der von den lästigen fadenziehenden Theilchen frei und von reinem Geschmack der Eibischwurzel ist, empfiehlt die Südd. Ap. Ztg., wie folgt zu bereiten: 40 Eibischwurzeln werden mit 20 Ammoniaklösung und 200 Wasser angesetzt, 24 St. stehen gelassen und dann ohne Auspressen geseiht. Der Ablauf wird auf 50 eingedampft, die Pektinstoffe durch Zusatz von 50 Weingeist niedergeschlagen, die Mischung filtrirt und mit Zucker und Wasser bis zu 2000 Gesammtgewicht eingekocht. (durch **99**, 1889. p. 532.)

Ananassaft. Ananas in Scheiben geschnitten, in einem Glasgefäss mit Zucker geschichtet, durch Einsetzen in kaltes Wasser und Erwärmen desselben bis zum Kochen erhitzt, liefert nach Flashar einen Saft, der hervorragende expectorirende Eigenschaften besitzt und theelöffelweise zu nehmen ist. (d. **36**, 1889. p. 91; **134**, 1889. p. 82.)

Sirupus acidi hydrojodici. England empfiehlt folgende Vorschrift: Kal. jodat. 123 grains, Acid. tartar. 112 grains, Aquae 1/2 fluidounce, Spirit. dilut. 1 fluidounce, Sirup. glycos. 1/4 fluidounce, Sirup. q. s. ad 16 fluidounce. Das Jodkalium wird in 1/2 Fluidunze Wasser, die Weinsteinsäure in 1/2 Fluidunze Spirit. dil. gelöst. Man mischt beide Lösungen, stellt sie eine halbe Stunde in Eiswasser und filtrirt dann in eine Flasche, welche 13 3/4 Fluidunzen Sir. simpl. und 1/4 Fluidunze Sirup. glycos. enthält. Schliesslich wird so viel Sirup. simpl. zugesetzt, dass die ganze Menge 16 Fluidunzen misst. (**6**, 1889. No. 1; **19**, 1889. p 420.)

Sirupus Aurantii cort. Das beobachtete *Gelatiniren* dieses Saftes erfolgt nach Mittheilungen von Leprince sowie Marsault nur dann, wenn bei der Bereitung des Auszuges der Orangenschalen zu heisses Wasser genommen oder die Maceration zu lange ausgedehnt wird. Der französische Codex schreibt Wasser von 80° und eine Infusionsdauer von 6 Stunden vor. Werden diese Bedingungen nicht innegehalten, dann tritt allerdings Gelatiniren durch Säuren oder saure Salze ein, aber diese Erscheinung ist dem richtig bereiteten Sirup nicht eigenthümlich. (Répertoire de Ph. 1889. p. 5; **134**, 1889. p. 228.)

Sir. Chinae stellt man sich nach der Ph. Ztsch. Russl. schnell dar durch Mischen von: Extr. Chinae liq. 1, Sir. Aurant. cort. 9, Sir. simpl. 15. (durch **99**, 1889. p. 655.)

Sirupus Citri artificialis. Sacchar. 100, Aq. dest. 50, Coque

Digitized by Google

et adde Acid. citric. 7,5, Tinct. cort. citri recent. (1 : 5) 5—8, Aq. flor. Aurant. 15—20. (**134**, 1889. p. 321.)

Sirupus Ferri jodati. Nach A. Kremel genügt es für pharmaceutische oder Pharmakopöe-Zwecke zur Prüfung desselben auf Jodgehalt, dass man 5 g Jodeisensirup in einem Kolben bis 50 cc mit Wasser auffüllt und nach dem Umschütteln 10 cc des so verdünnten Sirups mit 7,70 cc $^1/_{10}$-Normalsilberlösung und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, gut umschüttelt und filtrirt. Das Filtrat darf weder durch weiteren Zusatz von Silbernitrat, noch durch den verdünnten Jodeisensirup mehr als opalisirend getrübt werden. Da nun aber die Pharm. Austr. einen Jodsirup mit 10 % Jodgehalt darstellen lässt und die Pharm. Germ. II. einen solchen nur mit 4,1 % Jodgehalt vorschreibt, so sind, wollte man obigem Prüfungsmodus Folge leisten, die Verhältnisse in der Weise zu ändern, dass man zu dem wie oben verdünnten Jodsirup nicht 7,70 cc der $^1/_{10}$-Normalsilberlösung, sondern nur ca. 3,15 cc hinzufügt. Zweckmässiger nimmt man zur Werthschätzung des Jodsirups eine Eisenbestimmung neben einer Jodbestimmung vor. (**92**, 1889. p. 195; **36**, 1889. p. 323; **134**, 1889. p. 290.)

Ueber die *Darstellung von haltbarem Sirupus Ferri jodati* von O. Linde. Derselbe unterzog die bisher zur Haltbarmachung dieses Präparates vorgeschlagenen Methoden einer kritischen Betrachtung. 1) Aufbewahrung in kleinen ganz gefüllten Gläschen; ist empfehlenswerth, schützt aber nur die gefüllten Flaschen. 2) Aufbewahrung unter fettem Oele; ist unpraktisch, weil leicht Oeltheile den Sirup verunreinigen. 3) Einlegen eines blanken eisernen Nagels. Der Sirup enthält alsdann allerdings kein freies Jod, da das letztere durch das Eisen gebunden wird. Er ist aber trotzdem braun gefärbt und zwar durch vorhandenes Eisenoxydsaccharat. 4) Gummischleim conservirt nicht, das Präparat wird in wenigen Tagen braun und gelatinös. 5) Zusatz von Salzsäure; ist zu verwerfen, weil sich sofort Eisenchlorür bildet, ausserdem hält sich ein solcher Sirup doch nur kurze Zeit. 6) Sonnenlicht und blankes Eisen; s. unten. 7) Zusatz von Citronensäure liefert bei Belichtung ein gut haltbares Präparat. 8) Natriumthiosulfat und Schwefeleisen sind als ungehörige Zusätze zurückzuweisen. 9) Glycerinzusatz liefert haltbarere Präparate. 10) Traubenzuckerzusatz erhöht die Haltbarkeit und ist zu empfehlen. — Linde hat, an den letztgenannten Vorschlag anknüpfend, zur Darstellung des Sirups den von der Zuckerfabrik Maingau in Hattersheim in den Handel gebrachten „Fruchtzucker" (durch Kohlensäure invertirten Rohrzucker) verwendet und damit vortreffliche Erfolge erzielt. — Um ein Urtheil über die Haltbarkeit der nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Zusätzen angefertigten Sirupe zu gewinnen, bewahrte Verfasser einen Theil derselben in weissen halbgefüllten, mit Korkstöpseln versehenen Gläsern am directen Sonnenlichte auf, einen anderen Theil im Dunkeln. Die Gläser wurden in gewissen Zwischenräumen, in der ersten Zeit wöchentlich zweimal, später einmal in

Digitized by Google

der Woche, schliesslich alle 14 Tage geöffnet, der Inhalt umgeschüttelt und ein Theil davon mit frisch bereitetem Stärkekleister auf freies Jod untersucht. Von den am directen Licht aufbewahrten Sirupen erwiesen sich sieben von den zehn zur Untersuchung gelangten Sorten nach 12 Monaten noch tadellos; dagegen gaben alle im Dunkeln aufbewahrten Proben schon nach wenigen Tagen die Jodreaction mit Ausnahme des mit Fruchtzucker dargestellten Sirups, in welchem erst nach $6^1/_2$ Monaten Spuren von freiem Jod nachweisbar waren. Es erscheint deshalb nicht zweifelhaft, dass, wenn zur Darstellung von Jodeisensirup statt Sirupus simplex bezw. Saccharum der „Fruchtzucker" der Zuckerfabrik Maingau verwendet wird, ohne jeden weiteren Zusatz ein allen Anforderungen genügendes Präparat erhalten werden kann. (**36**, 1889. p. 415; **134**, 1889. p. 427.)

In **134**, 1889. p. 451 wird vorgeschlagen, den nach Vorschrift der Pharmakopöe hergestellten Saft in einer farblosen, mit Kork verschlossenen Glasflasche, deren Rückseite mit weissem Papier beklebt ist, an belichteter Stelle aufzubewahren. — A. Eilers empfiehlt die bekannte Methode, den Saft in mit Glasstöpsel verschlossenen Flaschen, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, aufzubewahren. (**134**, 1889. p. 397.)

Sirupus Ipecacuanhae. Leclère empfiehlt zur Darstellung dieses Sirups folgendes Verfahren: „Man packt 500 g Rad. Ipecacuanhae pulv. gross. und 240 g Alkohol (60 %) in einen Perkolator, überlässt das Ganze 24 Stunden sich selbst, lässt dann den Alkohol ablaufen, perkolirt hierauf mit Wasser, filtrirt den abgeflossenen weingeistigen Auszug und stellt ihn zur Seite. Man perkolirt mit Wasser so lange, bis dasselbe vollständig farblos herausfliesst. Dann dampft man das wässerige Perkolat, bis man nach der Filtration 2,720 g Flüssigkeit erhalten hat, ab. Mit diesem Perkolat und 5000 g Zucker bereitet man sich den Sirup, dem man nach dem Erkalten den weingeistigen Auszug beimischt. (Répertoire de Ph. 1889. p. 241.)

Sirupus Liquiritiae. Zur Darstellung eines der Pharmakopöe entsprechenden Sirupus Liquiritiae empfiehlt E. Dieterich die Verwendung von Extractum Liquiritiae radicis. Man löst 60 Th. Extr. Liquiritiae radicis in 40 Th. Aqua, setzt der Lösung unter Umrühren eine Mischung aus 2,5 Th. Liquor Ammonii caustici und 100 Th. Spiritus hinzu und filtrirt. Dem Filtrat mischt man Sirupus simplex hinzu bis zum Gesammtgewicht von 1000 Theilen. (Helfenberger Geschäftsbericht 1889; **36**, 1889. p. 318.)

Sirupus Rubi Idaei. Zum Nachweis einer Verfälschung lässt man nach Bettink 4 cc verdünnter Salzsäure (1 : 4) unter Hinzufügung eines Stückchens Zink auf 2 cc Sirup einige Stunden einwirken. Das Gemisch wird hierauf entfärbt sein; schüttelt man es anhaltend mit Luft, so tritt bei echtem Sirup die Naturfarbe wieder auf, während bei gefälschtem Sirup das Gemisch farblos bleibt. Reducirt man mittelst schwefligsauren Natriums, so wird bei Zusatz von Salpetersäure die ursprüngliche Farbe des echten

Digitized by Google

Sirups wieder zurückgerufen, während, wie oben, bei verfälschter Waare die Farblosigkeit der Mischung andauert. (**88a**, 1889. p. 14; **13**, 1889. p. 70; **134**, 1889. p. 99; **36**, 1889. p. 323.)

Gute Spessarthimbeeren gaben, wie H. Unger mittheilt, bei 100° getrocknet 83,208 % Feuchtigkeit, nach völligem Austrocknen wurden 16,78 % Rückstand und 0,561 % Asche erhalten; letztere war weiss und schwammig, in verdünnter Salpetersäure leicht löslich und enthielt CO_2, HCl, SO_4H_2, PO_4H_3, Fe, Ca, Mg (auf Alkalien war nicht untersucht). Ausbeute an Succus 56 bis 65 %; spec. Gewicht desselben 1,016 bis 1,022. — Im Jahre 1889 gab filtrirter Succus von wilden Spessartbeeren: spec. Gewicht bei 18° 1,019, Trockenrückstand 5,31, Asche 0,659 %; Gartenhimbeeren: spec. Gewicht 1,022 bei 15°, Trockenrückstand 5,16 bezw. 5,905, Asche 0,639 bezw. 0,605 %. (**134**, 1889. p. 768.)

Zur *Beschleunigung der Klärung des Succus Rubi Idaei* empfiehlt Schwonder folgendes Verfahren: In dem ausgegorenen und durch Leinwand kolirten Succus löst man pro 1000 g 6½ g frisches oder 1 g trockenes Eieralbumin und kocht auf. Alsdann stellt man den Succus in Töpfen oder Ballons 24 Stunden bei Seite, zieht ihn mit einem Heber klar ab und filtrirt durch vorher mit Wasser angefeuchtete Filtra, auf welche man zuletzt auch den Bodensatz giesst. Lässt man den Succus statt 24 Stunden 4 Tage stehen, so setzt er sich vollkommen blank ab, so dass nur der beim Abseihen zurückbleibende Bodensatz zu filtriren ist. Will man jedoch nach dieser letzteren Art verfahren, so ist zur Verhütung der Gährung während des langen Stehens ein Zusatz von 0,2 g Salicylsäure pro 1000 g zu empfehlen. (Aus Apoth.-Zeitung durch **99**, 1889. p. 656.)

Himbeersaft für den Handverkauf bereitet Schwonder auf folgende Weise, welche einen Sirup liefert, der nicht zu süss und von besserer Farbe als sonst ist: Auf 9 Liter Himbeeren nimmt man gleich vor dem Pressen 1 Liter Blaubeeren hinzu, setzt dem ausgegorenen Succus nach dem Aufkochen mit Albumin, 4 g Weinsteinsäure pro 1000 g Succus hinzu und kocht diesen schliesslich mit gleichen Theilen Zucker ein. So erhält man einen feuriger gefärbten und herzhafter schmeckenden Saft, von dem das Publikum sehr befriedigt ist. Den so mit Weinsteinsäure behandelten Succus lasse man mindestens 24 Stunden an einem recht kühlen Orte absetzen, damit sich der entstehende weinsaure Kalk (Himbeeren enthalten Kalksalze gelöst) vorher ausscheidet und nicht erst in den zum Verkaufe bestimmten Flaschen. Nach dem Einkochen mit Zucker wird der Sirup noch möglichst warm auf Flaschen gefüllt und diese mit einem Gemisch von 4 Theilen Paraffin und 1 Theil gelbem Wachs verlackt. (Aus Apoth.-Zeitg. durch **99**, 1889. p. 657.)

Ueber die *Darstellung von Himbeersaft und dessen Verwendung in Verbindung mit Sodawässern* liegen folgende Mittheilungen vor: Bez. des Himbeersaftes muss hauptsächlich darauf gesehen werden, dass bei seiner Darstellung die Gährung richtig verläuft, weil der

Digitized by Google

entstehende Alkohol die Lösung des Farbstoffes sehr fördert, deshalb ist ein Zusatz von Zucker zu den gährenden Beeren sehr günstig. Ist die Gährung beendet, so wird abgepresst, aufgekocht und filtrirt. Beim Kochen des Sirups kann aber sehr leicht die schönste Farbe wieder verdorben werden. Geschieht dies auf freiem Feuer, so muss sehr darauf geachtet werden, dass der obere Gefässrand nicht überhitzt wird, da sonst hier Bildung von Karamel stattfindet, der die Farbe sehr verdirbt. Auch ein Ultramaringehalt des Zuckers wirkt ungünstig, bei der Siedetemperatur wird derselbe durch die vorhandenen freien Säuren (Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure etc.) zersetzt und der entstehende Schwefelwasserstoff wirkt schädlich auf den Farbstoff. Auch ein Kalkgehalt des Zuckers ist schädlich, indem bei längerer Aufbewahrung die obigen Säuren damit Niederschläge geben, die viel Farbstoff mit ausfüllen und den Sirup trüb machen. Der Zusatz von Natrium zu Sodawasser, welches mit Säften gemischt werden soll, ist verwerflich und mag nur zur Verbesserung des Geschmacks von reinem Sodawasser zu empfehlen sein. Dagegen ist es empfehlenswerth, den Sirup durch Zusatz von 6 g Weinsäure auf 1 kg zu verbessern, denn so hält er sich dann ausgezeichnet durch die conservirenden Eigenschaften der Kohlensäure allein. (**134**, 1889. p. 136.)

E. Dieterich empfahl folgendes Verfahren zur *Darstellung des Himbeersafts* in seinem Manual: 1000 Himbeeren werden zerquetscht, 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann gepresst. (Stehen die zerquetschten Beeren kürzer oder länger als 2 Tage, so kann dies der Klärung des Saftes hinderlich sein.) Der ausgepresste Saft wird mit 20 Zuckerpulver versetzt und und in enghalsigen bis an den Hals gefüllten, mit Pergamentpapier verschlossenen Gläsern bei Zimmertemperatur gären gelassen. Wenn keine Gährung mehr stattfindet oder eine Saftprobe von der Hälfte ihres Volumens Weingeist nicht mehr getrübt wird, filtrirt man. Man überlässt 600 blaufreie Raffinade mit 400 destillirtem Wasser eine 1/2 Stunde sich selbst, kocht dann unter fortwährendem Abschäumen, bis die vom Spatel abfallenden Tropfen Faden zu ziehen beginnen, setzt nun 200 dest. Wasser zu und dampft unter Abschäumen auf 700 ab. Dieser eingekochten Zuckerlösung setzt man 350 des filtrirten Succus zu, kocht unter Abschäumen auf und giesst durch ein Kolirtuch. Für Sodawsser bereitet man sich einen kräftig schmeckenden Sirup, indem man in oben angegebener Weise 5000 Zucker mit 3300 dest. Wasser auf 5800 einkocht, dann 75 Citronensäure zusetzt und mit 4500 Succus unter Abschäumen einmal aufkocht und kolirt.

Sirupus Rubi idaei artificialis nach E. Dieterich: 5 g Acid. citric. cryst., 775 Sirup. simpl. erhitzt man in einer bedeckten Porzellanschale eine Stunde lang im Dampfbad, ergänzt dann das verdunstete Wasser und mischt sofort hinzu 200,0 Mellis depurati, 20,0 Essentia ad Aq. Rubi Idaei 100 pl. Helfen-

Digitized by Google

berg, 0,08 Weinroth II, 0,05 Ponceau G. Durch das Erhitzen des Zuckersaftes mit Citronensäure wird der Zucker invertirt; der Saft erhält dadurch einen fruchtartigen Geschmack, der durch den Honig noch erhöht wird. Im Interesse der Farbe muss der Honig von lichtgelber Farbe sein. Als Essenz kann man nur die echte, von Himbeeren destillirte verwenden. (**134**, 1889. p. 199.)

Incompatibilität von Johannisbeer- oder Limonensirup und vermittelst Natrium benzoicum löslich gemachtem *Coffeïn.* A. Raynau beobachtete bei der Bereitung eines Sirups, bestehend aus einer Auflösung von Coffeïn. pur. und Natrium benzoicum in Johannisbeersirup, dass zwar zunächst eine völlig klare Lösung entstand, dass aber beim Zurückbringen des leeren Glases letzteres lange nadelförmige Krystalle enthielt, die jedoch kein Coffeïn enthielten, wie Verfasser zuerst dachte, sondern aus Benzoësäure bestanden. Das benzoësaure Natrium wurde somit durch die Säuren (Weinsäure, Citronensäure) des Fruchtsirups zerlegt und freie Benzoësäure abgeschieden. Durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat zu obigem Sirup wurde die Abscheidung der Benzoësäure verhindert. (**75**, 1889. XX. p. 15; **19**, 1889. p. 763.)

Sirupus Sennae. Nach dem Vorschlage der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins sollen Sennesblätter und Fenchel nach Durchfeuchtung mit Weingeist „mit 60 Theilen Wasser 12 Stunden macerirt, dann ohne Pressung colirt werden. Der Auszug wird zum einmaligen Aufkochen erhitzt und in einem bedeckten Gefässe zum Erkalten bei Seite gestellt, darauf filtrirt.“ An Stelle der Digestion ist also eine zwölfstündige Maceration getreten und um ohne Pressung die nöthige Menge Colatur zu erhalten, war die Wassermenge zu erhöhen. Durch einmaliges Aufkochen des kalt gewonnenen Auszugs wird die Entfernung der aufgenommenen Eiweissstoffe und damit eine grössere Haltbarkeit des Sirups erzielt. (**19**, 1889. p. 363.)

Spiritus.

Spiritus Formicarum. H. Beckurts hat gefunden, dass in dem nach Vorschrift der Pharm. Germ. II. durch Mischen von 70 Theilen Spiritus, 26 Theilen Wasser und 4 Theilen Ameisensäure hergestellten Ameisenspiritus ziemlich bald nach seiner Herstellung ein erheblicher Theil der Ameisensäure in Berührung mit dem Spiritus in Ameisenäther übergeht. Die Bestimmung der freien und der als Ester gebundenen Säure in dem Präparat geschieht am besten auf alkalimetrischem Wege, und zwar der letzteren durch Kochen mit Kalilauge und Zurücktitriren mit Salzsäure. In einem Falle verbrauchte ein frisch gemischter Ameisenspiritus in 10 cc zur Bindung der freien Säure 21,2 cc $^1/_{10}$-Normalkalilauge (entsprechend 3,990 % Ameisensäure); drei Wochen später wurden zur Bindung der freien Säure nur 12,3 cc $^1/_{10}$-Normalkalilauge (entsprechend 2,263 % Ameisensäure) verbraucht, während 1,030 % Ameisensäure in Form von Ester

Digitized by Google

nachgewiesen wurden. Aehnliche Resultate wurden bei Untersuchung von fünf weiteren Proben Ameisenspiritus erhalten. Die ganze Menge der Ameisensäure geht, auch bei längerer Aufbewahrung, nicht in den Ester über, vielmehr bleibt das schon einige Wochen nach der Mischung entstandene Verhältniss zwischen freier Säure und Ameisenäther bestehen; auch scheint es, als ob ein kleiner Theil der Ameisensäure, vermuthlich in Folge Oxydation zu Kohlensäure und Wasser, überhaupt verloren ginge. (**19**, 1889. p. 999; **36**, 1889. p. 573.)

Spiritus saponato-kalinus. Paschkis giebt folgende Vorschrift: Sap. kalin alb. 200, Spir. vini 100, solve et filtra, dein adde Glycerini 100, Ol. Geranii et Bergamott. aa q. s. — Oder: Sapon. kalin. alb. 100, Spir. vini 50, Glycerin 100, Borac. venet. 1, Ol. Citri et Santali aa q. s. (durch **99**, 1889. p. 935.)

Spiritus Sinapis. Zur Bestimmung der Mengen des im Senfspiritus gelösten Senföles wägt man nach A. Kremel in einem wohl zu verschliessenden Kolben 50 g Senfspiritus ab, setzt 4 cc Ammoniak von bekanntem Gehalte zu und lässt 24 Stunden gut verschlossen stehen. Nach dieser Zeit versetzt man mit Lackmus und titrirt mit $^1/_2$ Normalsalzsäure bis zur Rothfärbung. Nach dem durch Rechnung gefundenen Verbrauch an Ammoniak, welches zur Bildung des Thiosinamins nöthig war, ist der Gehalt des Senfspiritus an Senföl festzustellen. (**92**, 1889. No. 7; **36**, 1889. p. 293; **134**, 1889. p. 137.)

Suppositoriae.

Suppositorien sind nach A. Langgaard als innerliche Arzneien aufzufassen. Jedenfalls ist eine Ueberschreitung der für den innerlichen Gebrauch von der Pharmakopöe festgesetzten Maximaldosis ohne besondere Gründe für Suppositorien unstatthaft. — Aehnliches gilt für Vaginalkugeln, wenngleich von der Vaginalschleimhaut die Resorption nicht ganz mit derselben Leichtigkeit erfolgt. (**134**, 1889. p. 369.)

Eine *neue Form einer Art Suppositorien* besteht in medicamentösen Stücken Ol. Cacao, die eine flache länglich dreikantige Gestalt besitzen und auf beiden Seiten fingerartige Eindrücke zeigen. Der Zweck dieser Form geht dahin, dass der Arzt sie leicht zwischen dem Daumen und Mittel- oder Zeigefinger und beim Einführen in den Anus oder den Uterus leicht damit touchiren kann. (**134**, 1889. p. 190.)

Gluten-Suppositorien. Unter diesem Namen wurden von einer Fabrik in New-York etwa 1 g schwere Suppositorien gegen Hartleibigkeit in den Handel gebracht. Die Wirkung des Mittels soll in einem Gehalt an Kleber beruhen, welcher vom Darm aufgenommen und hierdurch in einen besseren Ernährungszustand gesetzt wird. Bei der Analyse fand G. Vulpius, dass das Geheimmittel aus Cacaobutter, der 10 % Weizenmehl zugesetzt waren bestand, mithin etwa 0,01 g Kleber im Stück enthielten. (**36**, 1889. p. 755.)

Digitized by Google

Glycerin-Suppositorien. Eine Besprechung des von Dieterich (s. Jahresber. 1888. p. 422) angegebenen Verfahrens in Fortschr. 1889. p. 7 giebt E. Dieterich Veranlassung, die hier gemachten Angaben entschieden zurückzuweisen und seine Methode zur Darstellung der Cacaöl-Glycerinsuppositorien auf's Neue zu empfehlen. (**134**, 1889. p. 48.)

Eine Zusammenstellung der verschiedenen zur Darstellung der Glycerinsuppositorien bis dahin vorgeschlagenen Methoden findet sich in **101**, 1889. p. 93.

Breymesser veröffentlichte folgende Methode: 4 g Stearin, 2 g kryst. Soda und 200 g concentr. Glycerin werden in einer Porzellanschale so lange erwärmt, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, bis also die Verseifung eingetreten ist; alsdann wird durch Flanell kolirt und in Formen ausgegossen. (**124**, 1889. No. 10.)

Schmelcher hat eine grosse Anzahl genau beobachtete Fälle von Verstopfung mit den Helfenberger *Glycerin-Stuhlzäpfchen* behandelt und sehr günstige Ergebnisse erzielt. Mit den Glycerin-Stuhlzäpfchen mit Seife erhielt er 72 % Erfolge, mit den mit Cacaöl bereiteten 77 %. Von den Stuhlzäpfchen konnte in den Stühlen nie mehr etwas aufgefunden werden; nachtheilige oder unangenehme Nebenwirkungen hat Schmelcher nie beobachtet. Derselbe erachtet die Glycerin-Stuhlzäpfchen für viele Fälle von habitueller Stuhlverstopfung als eine werthvolle Bereicherung des Arzneischatzes. (**85**, 1889. p. 294; **134**, 1889. p. 407; **36**, 1889. p. 435.)

Goldmann empfiehlt folgende Vorschriften zur Darstellung. A. Für den Sommer: Cer. alb. 3, Ol. Cacao 27,0 werden geschmolzen, Sapon. medic. 0,10 gelöst in Glycerin. concentr. (1,260) 30,0 g im Glase geschüttelt, bis halbflüssig geworden, dann in Glasröhren ausgiessen, erkalten lassen, am besten unter Auffliessenlassen von Wasser. B. Für den Winter: Glycer. conc. 30,0, Sapon. med. 0,15, Ol. Cacao 30,0 u. s. w. wie oben. Die in Glasröhren eines beliebigen Durchmessers (je nachdem man Zäpfchen für Kinder oder Erwachsene darstellen will) ausgegossene Masse lässt man erkalten (am besten durch Auffliessenlassen von kaltem Wasser), stellt dann mindestens eine Stunde bei Seite und stösst mittelst eines Stabes aus. Man kann nun mit einem Messer beliebig lange Stücke abschneiden, fasst dieselben mittelst eines Stückchens Fliesspapier an und rundet sie möglichst schnell an der einen Hälfte des zweitheiligen Metallkonus der Kummer'schen Suppositorienpresse, den man durch Eintauchen in heisses Wasser warm gemacht hat, ab, und nimmt das abgeschmolzene Fett durch Wiederholung der Wendung um die Achse auf Filtrirpapier ab. (**18**, 1889. No. 24; **134**, 1889. p. 495).

Eckstein empfiehlt folgendes Verfahren: Man löst in der Wärme 10 Th. Seife in 100 Th. Glycerin, giebt in ein erwärmtes Arzneiglas und setzt 60 Th. geschmolzenes Ol. Cacao hinzu.

Digitized by Google

Nun schüttelt man bis die Mischung zur strengen Sirupdicke erkaltet ist und giesst dann in Papierformen aus. Auf diese Weise kann man Hunderte in kürzester Zeit herstellen. Gut ist es, die Suppositorien bei langem Aufbewahren über Kalk aufzuheben, weil das Glycerin bekanntlich hygroskopisch ist. (**134**, 1889. p. 495.)

Lanolin-Stuhlzäpfchen verdienen nach Ball den Vorzug vor den Cacaofett-Stuhlzäpfchen, weil sie leicht die miteinzuführende Arznei aufnehmen, elastisch und „unzerbrechlich" sind und gut absorbirt werden. Man bereitet solche in der Weise, dass man die miteinzuführende Arznei womöglich in Wasser löst, sonst in pulverförmigem Zustande dem wasserfreien Lanolin beimischt, dieses in geschmolzenes Cacaofett, von dem man je nach der erforderlichen Härte mehr oder weniger nimmt, einrührt und die Masse schliesslich in gewohnter Weise in Formen giesst. (**99**, 1889. p. 975.)

Tincturae.

Wie Dieterich in den Helfenberger Annalen von 1888 für die Forderung der Prüfung von Tincturen auf ihr spec. Gewicht, ihren Trockenrückstand, die Asche, Kaliumcarbonatgehalt derselben eintritt, und wo angängig, die Bestimmung des Alkaloïdgehalts ausführt, so verlangt auch A. Kremel, dass die Pharmakopöen derartige Prüfungsvorschriften aufnehmen und bei den narkotischen Tincturen den Alkaloïdgehalt innerhalb gewisser Grenzen vorschreiben sollten. Was die Pharm. Germ. II betrifft, so ist bei den Opiumtincturen der Gehalt an Morphin normirt, ebenso gut könnten jedoch auch bei anderen Tincturen derartige Werthbestimmungsmethoden festgestellt werden. Allerdings darf hierbei nicht vergessen werden, dass uns die wirksamen Bestandtheile der meisten Tincturen (eben mit Ausschluss der narkotischen) noch zu wenig hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Abscheidung bekannt sind, als dass es schon jetzt möglich wäre, für diese Gruppe Prüfungsvorschriften zu geben. Es muss deshalb der von Dieterich in seinen Annalen befolgte Prüfungsmodus vor der Hand genügen. (**92**, 1889. p. 225; **36**, 1889. p. 324; **134**, 1889. p. 290.)

E. Dieterich hat die *Untersuchung der Tincturen* fortgesetzt und von einer grossen Anzahl derselben Spec. Gew., Trockenrückstand, Asche, Säurezahl und ev. Alkaloïdgehalt bestimmt. (**61**, 1889. p. 113.)

Zur *Prüfung von Tincturen* lieferte F. W. Fletcher einen werthvollen Beitrag. Besonders enthält die Bestimmung des Alkoholgehaltes einen neuen Gesichtspunkt. Verf. weist nämlich darauf hin, dass sich in Tincturen, welche flüchtige Oele oder flüchtige Säuren enthalten, der Alkoholgehalt nicht durch blosse Destillation bestimmen lässt. Es werden daher folgende Unterschiede gemacht: 1. Tincturen, deren Alkoholgehalt durch Destillation zu bestimmen ist: Von 100 cc Tinctur werden 90 cc

Digitized by Google

auf freier Flamme abdestillirt, das Destillat auf 100 cc aufgefüllt und nun, wie allgemein üblich, der Alkoholgehalt mit Hülfe eines Alkoholometers bestimmt. — 2. Tincturen mit harzartigen Bestandtheilen, aber nicht beträchtlichen Mengen flüchtiger Stoffe: 50 cc der Tinctur von 15,5° C. werden mit 45 cc destillirten Wassers vermischt und nach dem Abkühlen bei 15,5° auf 100 cc aufgefüllt und dann wie vorher der Destillation unterworfen. Sauer (Tinct. Benzoës, Tolu) oder alkalisch (Tinct. Valer. ammon.) reagirende Tincturen sind vor der Destillation zu neutralisiren. Die erhaltene Zahl ist mit 2 zu multipliciren. — 3. Tincturen mit reichlichem Gehalt an flüchtigen Stoffen (ätherische Oele u. s. w.): 50 cc Tinctur werden mit Wasser auf etwa 200 cc verdünnt, dann fügt man einige Cubikcentimeter gesättigter Calciumchloridlösung und einige Cubikcentimeter Natriumphosphatlösung hinzu. Das ausfallende Calciumphosphat reisst die flüchtigen Bestandtheile mit sich nieder. Man filtrirt ab und wäscht aus, bis das Filtrat 250 cc misst. 100 cc des Filtrats werden der Destillation unterworfen, und in dem auf 100 cc aufgefüllten Destillat bestimmt man den Alkohol wie unter 1. Man multiplicirt sodann natürlich mit 5. (**42**, 1889. p. 108; **134**, 1889. p. 114; **36**, 1889. p. 293; **51**, 1889. p. 226.)

In Fortsetzung seiner schätzbaren Arbeiten über die beste *Bereitungsweise und Prüfung der Tincturen* (s. Jahresber. 1887. p. 499) hat M. C. Traub die Beschaffenheit einiger vierzig von ihm selbst mit aller Sorgfalt bereiteten Tincturen geprüft, indem er das specifische Gewicht derselben feststellte, den Trockenrückstand ermittelte und den Alkoholgehalt — im Vergleich zu zu dem zur Herstellung verwendeten Alkohol — bestimmte. Die Alkoholstärke nimmt in den Tincturen um durchschnittlich 5° ab, so nämlich, dass, wenn man zur Bereitung einen 90gradigen Weingeist verwendet, in der fertigen Tinctur ein etwa 85gradiger Weingeist, und bei Verwendung von 70gradigem Weingeist ein etwa 65 gradiger Weingeist wiedergefunden wird. Die bezüglich des specifischen Gewichtes und des Trockenrückstandes erhaltenen Zahlen stimmen in den meisten Fällen mit denen von E. Dieterich gefundenen überein, einige Tincturen aber zeigten recht auffällige Abweichungen z. B.

	Spec. Gewicht		Proc. Trockenrückstand.	
	Traub	Dieterich	Traub	Dieterich
Tinct. Arnicae flor. .	0,900 bis 0,910	0,898 bis 0,910	2,94 bis 3,39	1,10 bis 1,73
„ Asae foetidae .	0,840 „ 0,860	0,855 „ 0,870	4,48 „ 7,32	8,07 „ 10,32
„ Capsici	0,827 „ 0,846	0,837 „ 0,842	1,94 „ 2,27	1,06 „ 1,46
„ Colocynthidis .	0,899 „ 0,902	0,838 „ 0,847	3,10 „ 3,20	0,93 „ 1,60
„ Digitalis	0,907 „ 0,912	0,905 „ 0,910	4,82 „ 4,99	2,90 „ 3,24
„ Rataahiae . . .	0,913 „ 0,926	0,912 „ 0,921	7,94 „ 8,02	3,96 „ 6,01

Für die ganz wesentlichen Differenzen, die diese Tincturen in ihrem Gehalte an Trockensubstanz aufweisen, während ihre spec. Gewichte nicht weit von einander liegen, weiss Traub zur

Digitized by Google

Zeit keine Erklärung zu geben, hofft aber durch weiter fortgesetzte Versuche dazu zu gelangen. (**116**, 1889. p. 269; **19**, 1889. p. 900; **36**, 1889. p. 517.)

Zur *Identitätsbestimmung einer Reihe von Tincturen* veröffentlichte L. van Itallie chemische Erkennungszeichen für solche. Tinct. Absinthii. Die Reindarstellung des Absintheïns ist nicht leicht, weshalb die Reactionen dieses Bitterstoffs zur Identitätsbestimmung nicht herangezogen werden können. Dampft man aber 5 cc der Tinctur ab und fügt Acid. sulfur. hinzu, so erhält man eine braune Färbung, die bei sanftem Erwärmen in Violett übergeht. Tröpfelt man jetzt Wasser hinzu und filtrirt von dem Niederschlage ab, dann entsteht eine schön rothe Flüssigkeit. — Tinct. Aloës. Man schüttelt mit Aether aus und versetzt den Aether mit Salmiakgeist; rothviolette Färbung. — Tinct. Colombo. Lösst man den Abdampfrückstand in verdünnter Salzsäure und versetzt diese Lösung mit wenig Chlor- oder Bromwasser und erwärmt, so erhält man hellrothe Färbung. — Tinct. Chinae. 2 g Tinctur versetzt man mit Bleiessig, filtrirt und dampft ein. Der Rest wird in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt, filtrirt und mit dem Filtrat die Thalleiochinreaction angestellt. — Tinct. Colchici. 3 g Tinctur werden verdampft, der Rest in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand wird durch Salpetersäure violett, dann braun und nach Zufügung von Kaliumhydroxyd orangefarbig. — Tinct. Colocynthidis. 2 g Tinctur werden verdampft, mit 2 cc Wasser aufgenommen und filtrirt. Der Abdampfrückstand des Filtrats giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe und nach Hinzufügung von wenig molybdänsaurem Ammon eine kirschrothe Färbung. — Tinct. Digitalis. 5 g Tinctur werden verdampft, der Rückstand mit 2 cc Wasser vermischt, mit Bleiessig gefällt und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man mit Chloroform aus, verdampft dieses und versetzt mit Schwefelsäure und wenig Bromwasser; es tritt violette Färbung auf. — Tinct. Gelsemin. semperv. 1 g Tinctur wird verdampft, der Rückstand mit 1 cc saurem Wasser aufgenommen, filtrirt, ammoniakalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdampfung des Chloroforms bleibt Gelsemin zurück, welches mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure rothviolette Färbung giebt. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, zeigt blaue Fluorescenz — Tinct. Guajaci wird von oxydirenden Substanzen blau gefärbt. Auch Cuprisulfat und Blausäure geben die gleiche Färbung. — Tinct. Ipecacuanhae. Der Abdampfrückstand wird in wenig saurem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit KOH alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand der ätherischen Lösung färbt sich mit einer concentrirten Lösung von molybdänsaurem Ammon in Schwefelsäure braun, setzt man nun schnell einen Tropfen Salzsäure hinzu, so stellt sich bald eine blaue Färbung ein. — Tinct. Jalapae liefert einen Ver-

Digitized by Google

dampfungsrückstand, welcher mit Schwefelsäure roth wird. — Tinct. Quebracho. 5 g Tinctur werden verdampft und der Rückstand mit saurem Wasser aufgenommen. Man filtrirt, macht alkalisch mit Kalilauge und schüttelt mit Chloroform aus. Das Chloroform wird verdampft und giebt einen Rückstand, welcher mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure blau und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach Hinzufügung von chlorsaurem Kalium fuchsinroth wird. — Tinct. Strychni mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft, wird violett. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdampfung des Chloroforms hinterbleibt ein Rückstand, welcher von Salpetersäure roth, von Schwefelsäure und Kaliumbichromat violett gefärbt wird. (**14**, 1889. p. 857; **36**, 1889. p. 536; **99**, 1889. p. 714.)

Tinctura Colchici s. unter Extracta p. 447.

Tinctura Ferri acetici Rademacheri. Zum *Nachweis von Blei* schlägt G. Vulpius Magnesiumsulfat vor. (**134**, 1889. p. 599.)

Tinctura Ferri chlorati aetherea. Zur *Aufbewahrung* dieser Tinctur empfiehlt Cracau, dieselbe in eine gewöhnliche Spritzflasche zu füllen, obenauf etwas Paraffinöl zu giessen, um die Luft vollständig abzuhalten, und zum Gebrauch durch Einblasen von Luft die Tinctur zu dem anderen Rohre herauszutreiben. (Ist aus Reinlichkeitsgründen nur dann ausführbar, wenn an dem Blasrohr der Spritzflaschenvorrichtung ein Gummiball angebracht wird, wie dieses an den sog. Blasebüretten bekannt ist.) (**36**, 1889. p. 709.)

Tinctura Ferri composita Athenstaedt. E. Dieterich hat dieses in neuerer Zeit viel gebrauchte Eisenpräparat einer quantitativen Analyse unterworfen und in 100 Theilen 14,8 Alkohol, 18,95 Trockenrückstand, 17,98 Rohrzucker, 0,22 Eisen, 0,37 Asche und in dieser 0,027 N_2O gefunden. Er hält deshalb die Angabe des Fabrikanten, zur Bereitung der Tinctur werde ein nach einem besonderen Verfahren hergestellter, von Alkali freier Eisenzucker benutzt, für nicht zutreffend und giebt zur Nachbildung der Tinctur folgende Vorschrift: 16,5 Th. Spiritus, 24 Th. Sir. simpl., 2,2 Th. Ferr. oxyd. sacch. von 10 % Fe Marke Helfenberg, 58 Th. Aq. destill. Zur Aromatisirung empfiehlt Dieterich 5 g Tinct. Aurant., je 2,5 g Tinct. aromat. und Tinct. Cinnam., 0,5 Aether. acet., je 1 Tropfen Ol. Citri und Ol. Aurant. cort. für 1000 g Tinctur. (**19**, 1889. p. 415; **134**, 1889. p. 276.)

Entgegnungen seitens J. Athenstaedt bezüglich der Zusammensetzung der Tinct. Ferr. comp. Athenstaedt finden sich **134**, 1889. p. 254 u. 268.

Tinctura Ipecacuanhae. Die von Geyger (s. p. 120) beobachtete *Verschiedenheit im Emetingehalt* der Tinctura und des Vinum Ipecacuanhae beruht entgegen der Ansicht von Arndt (s. p. 121) nach L. Keutmann auf der Bildung von Emetintannat, welches sich ausscheidet. — Maben empfahl bekanntlich

Digitized by Google

(s. Jahresber. 1886. p. 331), die Gerbsäure im Vinum Ipecacuanhae zu entfernen. (**36**, 1889. p. 689.)

Tinctura Jodi. Eine Mischung von Glycerin und Jodtinctur soll bedeutend kräftiger wirken, als Jodtinctur allein. Hammand vermuthet die Ursache darin, dass das Glycerin die Verdunstung des Jods verhindert. (Deutsche Med. Ztg. 1889. p. 1137; **36**, 1889. p. 764.)

Tinctura Kino empfiehlt Breidenbach in Am. Journ. Pharm. mit absolutem Alkohol zu bereiten. Die erhaltene Tinctur soll keinen Niederschlag beim Aufbewahren absetzen. (durch **36**, 1889. p. 331.) s. auch p. 98.

Tinctura Quillajae. J. R. Hill hat die verschiedenen Methoden — Kochen mit Wasser, Ausziehen mit kaltem Wasser oder verdünntem Spiritus — zur Darstellung von Tinct. Quillajae vergleichend geprüft, indem er den Procentgehalt an Extractstoff, Sapogenin, Glucose und Saponin bestimmte. Auf Grund seiner Untersuchungen schlägt er folgende Vorschrift als die geeignetste vor: 240 g Cortex Quillajae rasp. werden mit 600 cc eines Gemisches aus 600 cc Alkohol und 1200 cc Wasser angefeuchtet, 12 Stunden im Percolator digerirt, mit den restlichen 1200 cc des Gemisches und schliesslich mit soviel Wasser percolirt, dass 1800 cc Percolatur erhalten werden. (**91**, 1889. No. 972; **36**, 1889. p. 177; **19**, 1889. p. 516.)

Tinctura Rhei vinosa. Von einer Seite wird entgegen der bisher allgemein gebräuchlichen Methode, die Drogen in Speciesform, sogar möglichst vom feinen Pulver durch Absieben befreit, zu verwenden, empfohlen, die Rhabarber, in ein ziemlich feines Pulver verwandelt, mit der vorgeschriebenen Menge Sherry 8 Tage lang auszuziehen. Dann wird ausgepresst und nach 6 tägigem Absitzenlassen filtrirt, was rasch und vollständig klar vor sich geht. Den Grund des raschen und klaren Filtrirens findet K. Wilhelm darin, dass das feine Pulver die schleimigen Stoffe umhüllt und zu Boden reisst. — Ein anderer Einsender (C. W. in B.) empfiehlt einen Zusatz von 30,0 g süsser Milch auf ein Kilogramm der fertigen Tinctur und mehrmonatliches Absetzen mit Filtrirpapierschnitzeln. (Aus Südd. Ap. Ztg. durch **36**, 1889. p. 725.)

Tinctura Sinapis. Von J. W. England ist die Senftinctur als gutes Stimulans empfohlen worden, welches in seiner Wirkung etwa zwischen Ingwer und Capsicum die Mitte hält. 8 Theile entölter schwarzer Senf sollen mit 2 Theilen Wasser 24 Stunden angesetzt werden. Darauf werden sie in einen Percolator gebracht, mit 16 Theilen Spiritus übergossen und 48 Stunden macerirt. Dann wird die Percolation zu Ende geführt und soviel Alkohol hinzugefügt, dass das ganze 32 Theile ausmacht. Die Tinctur ist klar, durchsichtig, gelb. Die Dosis ist $^1/_4$ bis 1 Theelöffel voll mit Wasser verdünnt. — J. W. Maisch deutet darauf hin, dass die vorerwähnte Tinctur vielleicht verschiedene Wirkung zeigen könne, je nachdem sie mit schwarzem oder mit weissem Senf bereitet werde, und dass man nicht glauben dürfe, ihr

Digitized by Google

wirksamer Bestandtheil sei allein das ätherische Senföl. Aeltere Pharmakopöen hatten einen Vinum sinapios, ein Serum lactis cum sinapi, einen Sirupus Sinapis etc. und ist Maisch der Ansicht, dass die Präparate wohl verdienen, von Seiten der Aerzte benutzt zu werden. (**6**, 1889. No. 3; **134**, 1889. p. 228; **36**, 1889. p. 258; **19**, 1889. p. 519.)

Tinctura Strophanthi. G. Greuel berichtet über eine aus dem Handel bezogene Strophanthustinctur, welche stark nach Aether roch und sich bei näherer Untersuchung als ein ganz schlechtes Präparat herausstellte. Eine aus entölten Samen mit verdünntem Weingeist im Verhältniss von 1 : 20 dargestellte Tinctur soll nach Fraser, Unger, Helbing und anderen Autoren einen stark bitteren Geschmack, eine grüngelbliche Farbe und ein spec. Gewicht von 0,890 bis 0,891 haben, mit Aether sich trüben (Strophanthinabscheidung), mit concentrirter Schwefelsäure eine grüne, alsbald in rothbraun umschlagende, mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure aber eine schwarzbraune, später in grün übergehende Farbenreaction geben. Der Trockenrückstand soll zwischen 0,72 und 0,80 % schwanken. — Die betreffende Tinctur dagegen schmeckte schwach bitter, trübte sich mit Aether nicht und gab sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Eisenchlorid und Schwefelsäure nur schwache mattfarbige Reactionen. Das spec. Gewicht betrug 0,815, der Trockenrückstand nur 0,14 %. — Es ist darnach als sicher anzunehmen, dass zur Darstellung der Tinctur Samen gedient hatte, der bereits einmal zwecks Tinctur- oder Strophanthinbereitung extrahirt worden war, und dass an Stelle von verdünntem Weingeist ein starker, etwa 95 %iger Weingeist Verwendung gefunden hatte. Der Geruch nach Aether rührte jedenfalls daher, dass der Samen nach erfolgter Entölung nicht sorgfältig vom Aether befreit worden war. (**14**, 1889. p. 323; **36**, 1889. p. 301.)

Gegen die *Darstellung der Strophanthustinctur* aus entölten Samen wird hauptsächlich der Einwand erhoben, dass der zum Entölen der Samen verwendete Aether einen Theil des Strophanthins mit auflöst und hierdurch sich ein minderwerthiges Product ergiebt. Dies mag zutreffen, zumal ein geringer Feuchtigkeitsgehalt in den Samen trotz scharfen Austrocknens stets zurückbleibt und hierdurch die glykosidlösende Wirkung des Aethers begünstigt wird, oder es ist die von Dragendorff nachgewiesene Neigung gewisser Pflanzenbestandtheile, vorwiegend der Alkaloïde, sich in Oelen bei Gegenwart von Aether zu lösen, dabei mit im Spiele. Um dies zu verhindern, empfiehlt Beringer im Am. Journ. Pharm. die Strophanthussamen mit Petroleumbenzin statt Aether zu entfetten, da Strophanthin im ersteren unlöslich ist. (durch **99**, 1889. p. 876.)

Unguenta.

Ueber *Salben und Salbenkörper* lieferte G. Greuel eine Be-

Digitized by Google

trachtung, deren wesentliche Punkte folgende sind. Gegen den Mylius'schen Vorschlag, concentrirte Salben fabrikmässig zu erzeugen, verhält sich Verf. ablehnend. Er betrachtet sodann von Salbengrundlagen Lanolin, Paraffinsalbe und Schmalz. Für das Lanolin, dem der Verf. sehr sympathisch gegenübersteht, scheint ihm die Zeit noch nicht so recht gekommen, er hält dasselbe für den Salbenkörper der Zukunft. Von einer guten Salbengrundlage verlangt er folgende Eigenschaften: 1. Sie muss indifferent sein und bleiben, 2. möglichst viel Wasser aufnehmen, 3. die ihr inkorporirten Medicamente müssen leicht von der Haut resorbirt werden, 4. sie muss in allen Jahreszeiten die geeignete Consistenz bewahren. Von diesen Anforderungen entspricht die Paraffinsalbe nur der ersten, nicht aber den folgenden. Wie wenig geeignet die Paraffinsalbe als Grundlage für Salben ist, beweist der Verf. an der Jodkaliumsalbe der Ph. G. II, in welcher nach kurzer Zeit sich Jodkaliumkrystalle ausscheiden, ferner ist bekannt, dass die Paraffinsalbe im Sommer sich in einen flüssigeren und einen weniger flüssigen Theil scheidet. Den folgenden Versuchen, die leichtere Resorption der Fettsalben gegenüber den Paraffinsalben durch dialytische Experimente zu erweisen, ist eine beweisende Kraft nicht zuzuerkennen, da die Verhältnisse der Resorption durch die Haut keineswegs so einfach liegen. — Das Schweineschmalz erfüllt die Bedingungen 2, 3 und 4 vortrefflich, dagegen 1 (Indifferenz) nur bedingungsweise. Indessen hält das der Verf. für keinen Hinderungsgrund, da selbst ausgelassenes Schmeerfett bei sorgfältiger Aufbewahrung monatelang und damit bereitete Salben mindestens 3—4 Wochen haltbar seien ohne ranzig zu werden. Diese Punkte müsse der Apotheker bei Darstellung seiner Salbenvorräthe eben beachten. (**36**, 1889. p. 127; **134**, 1889. p. 176; **19**, 1889. p. 320.)

Therapeutische Verwendbarkeit verschiedener Salbenkörper. L. Böhm hat vergleichende Versuche mit Schweinefett, Paraffinsalbe, Glycerinsalbe und Lanolin ausgeführt, um festzustellen, bei welchen Salbengrundlagen in Salbenform applicirte starkwirkende Stoffe Allgemeinwirkung erzeugen (also in's Blut übergehen), bezw. locale Wirkungen verursachen (besonders reizen). Als pharmakologisch wirksame Körper wurden angewendet: zur Prüfung der Allgemeinwirkung Strychninnitrat; zur Prüfung der Localwirkung Cantharidin und Veratrin. Es ergaben sich hierbei im Allgemeinen folgende Resultate: Schweinefett wird zwar leicht ranzig und wirkt dann reizend, aber bezüglich der Resorption der ihm beigemischten Medicamente giebt es, wenigstens mit Strychninnitrat, die günstigsten Resultate. Paraffinsalbe ist unveränderlich, reizt die Haut nicht und eignet sich zur Bereitung jeder Art von Salben, welche keine grössere Menge Wasser enthalten sollen und bei welchen ein Uebergang von Salbenbestandtheilen in's Blut nicht gewünscht wird. Von Verletzungen aus können aber solche Salben sehr wohl resorbirt werden. Glycerinsalbe ist ebenfalls unveränderlich, auf Verletzungen reizend, eignet sich zur Bereitung

Digitized by Google

wasserhaltiger Salben, deren Bestandtheile bei andauerndem Einreiben wohl in's Blut übergehen können. Lanolin ist unveränderlich, begünstigt die Localwirkung der ihm beigemischten Arzneikörper, erschwert aber den Uebergang derselben in's Blut. Es eignet sich vorzüglich als Decksalbe. Die Ursache der relativ bedeutenden Localwirkung der Lanolinsalben ist nicht die Absorption von Wasser, sondern die Zähigkeit und Klebrigkeit des Präparats. (**19**, 1889. p. 321; **134**, 1889. p. 198.)

Der Referent der Ph. Centralh. fügt hinzu, Böhm scheine es unbekannt zu sein, dass Lanolin für sich nur zu Decksalben Verwendung findet, dass es dagegen zu solchen Salben, welche innig eingerieben werden sollen, ganz allgemein in Vermischung mit Fett oder Oel benutzt wird. Ferner hat der Verfasser die Cantharidensalben hergestellt durch einfaches Zusammenmischen des Cantharidenpulvers mit der Grundlage; pharmaceutisch aber werden solche Salben bereitet durch längere Digestion der Canthariden mit Fett oder Oel, weil sich nur hierbei das Cantharidin vollständig löst. Aus dieser Methode des Verfassers erklärt sich jedenfalls auch, warum er so sehr verschiedene Resultate erhielt, je nachdem er frischbereitete oder ältere Salben benutzte. (**36**, 1889. p. 169.)

Als *Constituens für Salben und Pomaden* empfahl Donner folgende Mischung: Lanolin. 65 g, Vaselin. liquid. 30 g, Ceresin. 5 g. (**51**, 1889. p. 389.)

Eine andere Vorschrift lautet: Lanolin. anhydr. 35, Vaselin. unguinos. 53, Ceresin. alb. 7, Aqu. destill. 5. (**134**, 1889. p. 746.)

Lanolinsalben. Ein Gemisch von 2½ Theilen Lanolinum anhydricum mit 2 Theilen Sapo Kalinus Pharm. Germ. belegt E. Stern mit dem Namen Sapolanolin. Mit Ausnahme der Salicylsäure lassen sich alle übrigen Arzneistoffe, wie Borsäure, Theer, weisser Präcipitat, Resorcin, damit mischen. Ein weiteres Präparat, welches zur Fixirung von Arzneistoffen auf der Haut ohne Verband dient, ist Lanolin-Wachspaste (Unguentum adhaesivum) von folgender Zusammensetzung: Cerae flavae, Lanolini anhydrici je 40,0, Olei Olivarum 20,0. Die Mischung, für welche Stern im Sommer Oleum benzoinatum verwendet, muss bis zum Erkalten gerührt werden und stellt dann eine Salbe von hellgelber Farbe und dickschmieriger Consistenz, ähnlich dem Klebwachs der Friseure, dar. Diesem Unguentum adhaesivum lassen sich die meisten Arzneistoffe ohne Veränderung ihrer Consistenz beimischen; bei Theerzusatz muss der Wachsgehalt etwas erhöht werden. — Für Lanolin-Injectionen verwendet Stern als Basis eine Mischung von Lanolinum anhydricum 25,0, Oleum Amygdalarum 75,0, welcher Salicylsäure (trocken) oder Zinksulfat (gelöst in wenig Wasser) und ähnliche Arzneistoffe einverleibt werden können. (**85**, 1889. p. 72; **36**, 1889. p. 124; **134**, 1889. p. 115.)

Digitized by Google

A. Gottstein hat festgestellt, dass in Fetten lösliche Antiseptica mit Lanolin gemischt antiseptisch unwirksam sind, dass aber *Sublimatlanolin* gerade so desinficirend wirkt, wie die wässerige Lösung von Sublimat. Diese Thatsache wird durch sehr interessante Versuche mit Reinculturen von Mikroorganismen bewiesen, und soll hervorgehoben werden, dass ein mit Milzbrandsporen imprägnirter Seidenfaden durch Sublimatlanolin 1:1000 gezogen und unter die Rückenhaut eines Meerschweinchens gebracht, das Thier nicht zu inficiren vermochte. Beachtenswerth sind die von Gottstein constatirten Thatsachen auch deshalb, weil es nunmehr möglich erscheint, eine Wunde mit einer luftabschliessenden antiseptischen Schicht zu überziehen, welche eine sicherere andauernde desinficirende Wirkung erhoffen lässt, da die Salbe einen innigeren Contact mit der Wundfläche zulässt, als die weniger adhärirenden wässerigen Lösungen. Zum Schluss stellt Gottstein den Satz auf, dass Salben mit wässerigen Lösungen einer Arzneisubstanz bereitet, ihre volle Wirksamkeit bewahren, wenn die Arzneisubstanz eine grössere Löslichkeit in Wasser zeigt als in Fett. (**85**, 1889. p. 102; **36**, 1889. p. 272; **134**, 1889. p. 198.)

Nach Rosenbach resorbirt der lebende Organismus Carbolsäure aus fettiger Lösung, so dass also auch in diesem Falle dieses Antisepticum zur Wirkung gelangt. (**85**, 1889. p. 191.)

Um bei der *Bereitung von Zink-, Präcipitat-* und dergleichen Salben die betreffenden Pulver in recht feine Vertheilung zu bringen, bedient sich J . . g des folgenden Verfahrens: Das Pulver wird mit etwa der Hälfte seines Gewichts Spiritus angefeuchtet und dann mit ebensoviel Ungt. Paraffini resp. Adeps zu einer Pasta angestossen. Dann erst mischt man den Rest des Fettes allmälig zu. Man erzielt auf diese Weise Salben, die bei feinster Zertheilung des Pulvers an Zartheit nichts zu wünschen übrig lassen, nur muss man, und dies ist wesentlich, mit dem Zusetzen von Fett im Anfang vorsichtig sein. Besonders geeignet ist diese Methode zur Herstellung der bekannten Salicyl-Zink-Stärkepasta, einem Schmerzenskind des Receptars. (Aus „Pharmaceut" durch **36**, 1889. p. 669.)

Adeps benzoatus. Dass der die längere Haltbarkeit des Benzoëfettes bedingende Bestandtheil desselben die Benzoësäure sei, der geringe Mengen Vanillin sich beigesellen, wurde schon immer angenommen. E. Utescher bestimmte die Benzoësäuremenge in derartigem Benzoëfett auf 0,61 bis 1,23 %. Er empfiehlt deshalb in Apoth.-Zeitung, die Benzoë durch Acidum benzoicum e resina zu ersetzen, von der 1 Th. in 1000 Th. des geschmolzenen Schweinefettes gelöst wird. Das so erhaltene Präparat unterscheidet sich von dem mit Benzoëharz hergestellten Benzoëfett nur durch weissere Farbe. (**36**, 1889. p. 194.)

Unguentum Cantharidum. Nach dem Vorschlage der Pharmakopoë-Commission des deutschen Apothekervereins zu bereiten „aus 6 Theilen Cantharidenöl (siehe dieses)

Digitized by Google

und 4 Theilen gelben Wachses". Diese Vorschrift giebt eine Salbe, die, was vielseitig gewünscht wird, eine etwas härtere Consistenz hat als die jetzt officinelle Salbe. (**19**, 1889. p. 365.)

Unguentum diachylon Hebrae. A. Kremel empfiehlt folgende, sich bereits durch einige Jahre vorzüglich bewährt habende Vorschrift: 1 Theil Bleiglätte wird mit 2 Theilen Schweinefett und 2 Theilen Olivenöl in bekannter Weise unter entsprechendem Wasserzusatze bis zur vollkommenen Verseifung und Verdunstung des Wassers gekocht; hierauf wird die Salbe colirt, nach dem Abkühlen durch gelindes Rühren zu einer gleichmässigen, nahezu weissen Salbe ausgerührt und mit der nöthigen Menge Lavendelöl versetzt. — Eine so bereitete Salbe übertrifft in Bezug auf Consistenz und Homogenität andere Präparate ganz bedeutend und lässt kaum etwas zu wünschen übrig; dass sie nicht auch unbegrenzt haltbar ist, liegt in der Natur der Sache. (**92**, 1889. p. 226; **19**, 1889. p. 512; **36**, 1889. p. 285; **134**, 1889. p. 291.)

Ungt. diachyl. Hebrae alb. I. Plumb. acet. 200, gelöst in Aq. destill. 1 Liter, Marseiller Seife 300 in Aq. destillat. fervid. 1,5 Liter gelöst, die filtrirten Lösungen zusammengegossen, der Niederschlag vielmals ausgewaschen und durch Malaxiren die Feuchtigkeit möglichst entfernt. 1 Th. davon mit 1½ Th. Ol. provincial. auf dem Dampfapparate zusammengeschmolzen, in der Reibschale zu einer weissen, zarten Salbe verrieben. Leider aber auch nicht sehr lange haltbar. — II. Eine haltbare, weisse Ungt. diachyl. Hebrae erhält man durch Zusammenschmelzen von Empl. Plumbi spl. und Ungt. Paraffini āā partes aeq. (**134**, 1889. p. 168 und 199.)

Eine weitere Vorschrift lautet: Empl. Litharg. 5, Ol. Olivar., Vaselin. americ. ana 2,5. (**134**, 1889. p. 682.)

Unguentum Glycerini. Tragacanth. plv. 1, Glycerin 50. Der Traganth wird mit dem kalten Glycerin angerieben und das Glycerolat auf dem Dampfapparate schnell agitirt. (**134**, 1889. p. 682.)

Unguentum Hydrargyri cinereum. Zur *Bereitung von Unguentum Hydrarg. ciner.* empfiehlt G. Greuel die Anwendung von Lanolin. 100 Theile Quecksilber werden mit 15 Th. Lanolin (anhydricum), welches 20 % Olivenöl zugemischt enthält, so lange verrieben, bis mit einer ca. fünffach vergrössernden Lupe Quecksilberkügelchen nicht mehr wahrgenommen werden können, und darauf mit einer wasserfreien, halb erkalteten Mischung von 115 Theilen Schweinefett und 70 Theilen Hammeltalg lege artis vermischt. Die Anfertigung von 1 kg Quecksilbersalbe nimmt bei Verwendung von wasserfreien Materialien nicht mehr als 1 bis 1½ Stunden in Anspruch. (**36**, 1889. p. 127 bezw. 130; **19**, 1889. p. 321; **134**, 1889. p. 176.)

Einer Mittheilung von H. Unger zufolge scheidet sich aus einer Lanolinquecksilbersalbe das Quecksilber bei der Prüfung nach seiner Methode (S. 485) gleich in grossen Kugeln aus, es scheint also, als ob das Quecksilber, trotzdem in einer solchen

Digitized by Google

Salbe mit der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr zu sehen sind, doch nicht so fein vertheilt wäre, wie in der Fettquecksilbersalbe. (**36**, 1889. p. 324.)

Jacquemaire hatte vor einiger Zeit (s. Jahresb. 1888. p. 433) angegeben, dass die Extinction des Quecksilbers für Ungt. Hydrarg. ciner. bei Zuhülfenahme von Amalgamen schneller vor sich gehe. Bowman stellte mit verschiedenen Amalgamen Versuche an und fand, dass sich die Amalgame des Kaliums und Natriums nur schwierig mit Fett mischen liessen; Zinnamalgam liess sich besser verwenden und nach einstündigem Reiben waren mit dem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr zu beobachten. Am schnellsten ging die Bereitung der Salbe mit Magnesiumamalgam, welches schon in 15 Minuten eine fertige Salbe lieferte. Beim Verreiben der Amalgame mit Tinct. benzoës und fertiger Salbe — nach Angabe der U. S. Pharmakopöe — war die Salbe fertig: bei Anwendung von Zinnamalgam in 15 Minuten, von Zinkamalgam in 10 Minuten, Kaliumamalgam in 15 Minuten, Magnesiumamalgam in 30 Minuten, Na-Amalgam in 2 Stunden. (**6**, 1889. p. 466; **19**, 1889. p. 1050.)

Ungt. Hydr. ciner. Lebeuf. Aetheris 40, Benzoës 20, Ol. Amygdal. 5; solve et filtra; Hydrarg. metallic. 1000, Adipis Suill. 920, Cerae flavae 80. Mit dem Benzoëäther wird das Hg getödtet (durch Schütteln) und dann lege artis mit dem in einer Flasche vorher zusammengeschmolzenen Salbenkörper gemischt. (**134**, 1889. p. 261.)

Zur *Prüfung* von Unguentum Hydrargyri cinereum wägt man nach H. Unger 10 g der Salbe in eine etwa 300 cc fassende Porcellanschale, fügt 50 cc weingeistige volumetrische Kalilauge hinzu und verseift auf dem Wasserbade; wenn zur Herstellung der Salbe reines Fett und Talg verwendet werden, resultirt schnell eine klare Seifenlösung. Man giebt nun etwas heisses destillirtes Wasser hinzu und titrirt nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit volumetrischer Salzsäure zurück. Da für 10 g reines Schweinefett und ebenso für Talg im Mittel 35 cc volumetrischer Kalilauge, für 33¹/₃ %ige Quecksilbersalbe also ca. 23 cc gebraucht werden, so hat man auch an der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge einen sicheren Anhalt für die Reinheit und den richtigen Gehalt der Seife. Ausserdem lässt sich das Quecksilber leicht auf einem kleinen Filter sammeln, auswaschen und wägen; das Gewicht desselben beträgt bei 10 g richtig bereiteter Salbe 3,3 bis 3,4 g. (**36**, 1889. p. 213; **19**, 1889. p. 512.)

Eine ähnliche, aber sich nur auf die Feststellung des richtigen Gehaltes an Quecksilber beziehende Prüfung giebt A. Kremel an. Man bringt 3 g Quecksilbersalbe in ein gewogenes Kölbchen und verseift auf dem Wasserbade mit 50 cc alkoholischer Kalilauge. Die klare Seifenlösung giesst man vom abgeschiedenen Quecksilber ab, was sich sehr leicht bewerkstelligen lässt, spült dann das Kölbchen unter leichtem Erwärmen noch einige Male

Digitized by Google

mit Alkohol aus, wäscht mit Aether nach, trocknet bei ganz gelinder Temperatur und wägt schliesslich. Das Gewicht des im Kölbchen zurückgebliebenen Quecksilbers muss bei vorschriftsmässiger Salbe genau 1 g betragen. (**92**, 1889. p. 227; **134**, 1889. p. 291; **19**, 1889. p. 512; **36**, 1889. p. 324.)

Auch E. Dieterich hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des metallischen Quecksilbers in der Quecksilbersalbe ausgearbeitet. Darnach übergiesst man in einem kleinen tarirten Becherglase 1 g der zu prüfenden Quecksilbersalbe mit einer Mischung aus 60 g Aether, 5 g Spiritus und 6 bis 8 Tropfen Salzsäure, erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt dann das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absetzen. Man giesst nun die Flüssigkeit vorsichtig von dem metallischen Schlamme ab, wäscht diesen mit der angegebenen Mischung und schliesslich mit Aether aus. Hierauf trocknet man das Becherglas bei 30 bis 40° und bestimmt das zurückbleibende Quecksilber durch Wägen. Von 33⅓ %iger Quecksilbersalbe werden im Durchschnitt 32,6 % Quecksilber erhalten. Die Salzsäure befördert das Abscheiden des fein vertheilten Quecksilbers ausserordentlich, wirkt aber keineswegs lösend auf dasselbe. Will man noch die Beschaffenheit des zur Salbe verwendeten Fettes controlliren, so dampft man die Aetherlösung ab; bei reinem Fett und Talg verbleibt ein völlig weisser Rückstand. (Aus Helfenb. Annalen durch **19**, 1889. p. 513; **36**, 1889. p. 267; **134**, 1889. p. 245.)

Unguentum Jodi. Durch Schütteln von fein verriebenem Jod mit geschmolzenem deutschen gelben oder (gelben oder weissen) Cheseborough-Vaselin erhält man nach dem Abkühlen eine völlig gleichmässige Salbe, der man auf diese Weise bis 3 % Jod einverleiben kann. Deutsches weisses Vaselin ebenso behandelt, löst das Jod zwar in der Wärme auf, lässt es aber beim Abkühlen schnell wieder in Krystallen sich abscheiden. (D. Med. Ztg. 1889. p. 1137; **36**, 1889. p. 764.)

Unguentum Kalii jodati. Eine sehr gute Vorschrift soll folgende sein: Kal. jodat. 20, Aq. dest. 10, Adip. 30, Ungt. Paraffini 140. (**134**, 1889. p. 354.)

Um die Paraffinsalbe für Wasser aufnahmefähiger zu machen, empfiehlt V. Krebs Zusatz einiger Tropfen Ricinusöls. Auf 1 g Wasser bezw. Salzlösung sollen 2 Tropfen Oel genügen, um eine homogene Salbe zu erhalten. (durch **134**, 1889. p. 638.)

Eine weitere Vorschrift lautet: Die nöthige Menge Ungt. Paraffini schmilzt man unter Zusatz von 1 % Lanolin jedes Mal frisch; sobald die Mischung zu erstarren beginnt, fügt man die inzwischen in einem Kölbchen auf der Spirituslampe heiss bereitete Jodkaliumlösung – 2 Th. in 1 Th. Wasser — hinzu, und agitirt bis zum vollständigen Erkalten. (Ob man aber bei Anwendung des Verhältnisses 2 Th. Jodkali auf 1 Th. Wasser die Lösung heiss bereiten und mit der geschmolzenen warmen Paraffinsalbe zumischen kann, ohne dass sich beim Erkalten der

Digitized by Google

Salbe Jodkalikryställchen ausscheiden, muss bezweifelt werden. Sicherer wäre jedenfalls, etwas mehr Wasser zur Lösung anzuwenden, und wenn nöthig 2 % statt 1 % Lanolin zuzumischen.) (**134**, 1889. p. 660.)

Unguentum Kalii jodati empfiehlt B. S. nach folgender Vorschrift zu bereiten: Kal. jodat. 20, Aq. destill. 13, Ungt. Paraffin. 153, Lanolin 17. Die Salbe soll gut sein, allerdings nach einigem Stehen etwas gelb werden. (**134**, 1889. p. 675.)

Ferner wird empfohlen, eine Paraffinsalbe aus Paraffin. solid. 120, Paraffin. liquid. 400 (unter Agitation bereitet) zu verwenden und der wässerigen Jodkaliumlösung (1 : 1) eine ganz geringe Menge Spirit. saponat. zuzusetzen.

An derselben Stelle wird vorgeschlagen, für den Fall, dass Ungt. Paraffini als Corpus für Ungt. Kal. jodat. beibehalten werden soll, das Kaliumjodid zu mehlfeinem unfühlbaren Pulver zu verreiben und die Paraffinsalbe allmälig hinzuzufügen. (**134**, 1889. p. 690.)

E. Dieterich empfiehlt folgende Vorschrift: Kal. jod. 10, Sapon. medic. 1, Aq. destill. 9, Ungt. Paraffin. duri 80. (**36**, 1889. p. 677.)

Eine weitere Vorschrift lautet: Kal. jodat. 20, Aq. dest. 15, Lanolin 20, Ungt. Paraffini 145. (**134**, 1889. p. 682.)

Eine umfangreiche Arbeit E. Dieterich's handelt über den *Einfluss verschiedener Salbengrundlagen auf die Diffusion untergemischter Jodkaliumlösung*. (**61**, 1889. p. 115.)

Unguentum Lanolini. Die zähe, klebende Consistenz des Lanolins erschwert seine Verwerthung als Salbengrundlage, trotz seiner sonstigen Vorzüge, wesentlich. H. Helbing empfiehlt an Stelle des reinen Lanolins ein Unguentum Lanolini: 65 Theile Lanolinum anhydricum, 30 Theile Paraffinum liquidum und 5 Theile Ceresin werden zusammengeschmolzen und 30 Theile Aqua destillata eingerührt. Diese Mischung hat eine weiche, geschmeidige Consistenz, die damit bereiteten Salben halten sich sehr gut, haben ein vortreffliches Aussehen und färben sich nicht an der Oberfläche, wie dies bei Lanolin fast immer der Fall ist. — Für einzelne Fälle hält Autor es für empfehlenswerth, eine anhydrische Basis zu verwenden, wie bei Ungt. Aconiti, Hydrarg. oxyd. rubr., Zinci u. s. w., wo eben die Heilwirkung ohne Wasser eine günstigere ist. Man verwendet hierfür Ungt. Lanolini ohne Zusatz von Wasser. (**134**, 1889. p. 361 u. 533; **19**, 1889. p. 901; **36**, 1889. p. 657.)

Unguentum leniens; Vorschrift nach Stengelin: Ol. Amygdal. 4 Unzen, Cer. alb. 1 Unze, Cetac. 6 Drachmen, Aq. dest. 1½ Unzen, Ol. Bergamott. und Ol. Rosar. je 5 Tropfen. (**6**, 1889. No. 3; **19**, 1889. p. 519.)

Eine weitere Vorschrift: Cer. alb. 4, Cetac. 5, Ol. Amygdal. 30, Lanolin. 10, Aq. dest. 10, Ol. Rosar. gtt. 1. (**134**, 1889. p. 682.)

Unguentum metallorum; Vorschrift nach Drugg. and Chemist

Digitized by Google

1889, Juni: Ungt. Plumbi, Ungt. Zinci, Ungt. Hydrarg. albi ana. (**36**, 1889. p. 446.)

Unguentum Plumbi. Liqu. Plumbi, Glycerin. ana 32, Adip. 334. (**134**, 1889. p. 354.)

Eine weitere Vorschrift lautet: Liq. Plumb. subac. 10, Lanolin. 10, Ungt. Paraffin. 80. (**134**, 1889. p. 682.)

Unguentum Zinci. Zinc. oxyd. 1, Ungt. Paraffin. 9. (**134**, 1889. p. 682.)

Unguentum Zinci mit Traganth stellt P. Vigier nach folgender Vorschrift her: Vaselin 30, Zinc. oxydat. 4, Tragacanth. 2, Aq. dest. 10, Sapon. medic. 0,25, Tinct. Benzoës 30 gtt. Das Zinkoxyd wird in einem Mörser mit Vaselin zusammengerieben, dann der vorher bereitete Traganthschleim zugesetzt. Nachdem dies beendigt, wird die Seife und zuletzt die Benzoëtinctur zugesetzt.

Verbandstoffe.

Ueber die *Beurtheilung der Verbandstoffe bezüglich ihrer Brauchbarkeit, sowie über Prüfung und Aufbewahrung von Gummiwaaren* und einigen anderen pharmaceutischen Bedarfsartikeln brachte C. Sack beachtenswerthe Mittheilungen. (**36**, 1889. p. 544 u. 681; **99**, 1889. p. 773.)

Unsere Verbandstoffe vom textil-chemischen Standpunkt aus betrachtet; Abhandlung von A. Gauswindt. Man wählte die entfettete Baumwollwatte als Grundlage für antiseptische und medicamentöse Zusätze wegen der leichten Herstellbarkeit in sauberer und feiner Form, hauptsächlich aber, weil man darin eine fast chemisch reine Cellulose und einen indifferenten Körper erblickte. Dass diese Annahme eine irrige ist, haben die Arbeiten über die quantitative Bestimmung des Sublimatgehaltes in den Sublimatverbandstoffen sattsam bewiesen. Deshalb empfiehlt Ganswindt statt der Baumwollfaser die Leinenfaser wieder einzuführen, nicht wie ehemals in Form der gezupften Charpie, sondern in Form des Flachsvorgespinstes, wie solches von den Anlegemaschinen kommt und annähernd der Baumwollwatte entsprechen würde. Durch wiederholtes Abkochen mit Seife und Behandlung mit Ammoniak wäre dieses Leinenvorgespinst von den Spinnfetten vor der Verwendung als Verbandstoffmaterial zu reinigen. Leinenfaser ist zwar ebenfalls Cellulose, aber die physikalische Structur der Leinenfaser ist bekanntlich eine ganz andere als die der Baumwolle; sie ist ferner ein besserer Wärmeleiter wie Baumwolle und was das Verhalten der Leinenfaser gegen Chemikalien betrifft, so ist ihre Affinität nur etwa $^1/_6$ bis $^1/_7$ so gross als die der Baumwolle; zur Ueberführung in Oxycellulose braucht sie ebensoviele Wochen, als die Baumwolle Tage. Mit Baumwolle gleichzeitig 2 Minuten in concentrirte Schwefelsäure eingelegt, dann rasch mit verdünnter Kalilauge, schliesslich mit Wasser nachgewaschen, wird Baumwolle gelöst, die Leinenfaser aber noch nicht angegriffen. Nur gegen starke Alkalien ist die

Digitized by Google

Leinenfaser empfindlicher als Baumwolle; diese aber kommen bei der Verbandstofftechnik nicht in Betracht. Sonst ist Leinen in jeder Hinsicht resistenter als Baumwolle; es ist auch minder hygroskopisch, auch dem Schimmeln und Modern nicht entfernt so unterworfen als die Baumwollfaser, so dass bei Verbandstoffen aus Leinen eine einfachere Verpackung Platz greifen könnte. Jedenfalls würde die Einführung der Leinencellulose in die Verbandstofftechnik für letztere einen grossen Fortschritt bedeuten. (**36**, 1889. p. 521; **19**, 1889. p. 901.)

Die im Handel vorkommenden *präparirten Verbandstoffe* hat das Departement Amsterdam („Berichten van de Neederlandsche Maatschappy ter bevordering der Pharmacie" Mai 1889, No. 8) auf ihren Werth untersuchen lassen. Die Untersuchung erstreckte sich auf: Sublimatholzwolle, Sublimatgaze, Sublimatwatte, Borsäuregaze, Borsäurewatte, Borsäureleinwand, Salicylsäuregaze, Salicylsäurewatte, Jodoformgaze, Jodoformwatte. Hiernach ist u. A. die Holzwolle zum Tränken mit Sublimat sehr ungeeignet, während Gaze und Watte bessere Resultate ergaben, obschon auch hier sehr wesentliche Differenzen zwischen den Gehaltsangaben auf den Verpackungen und den Analysenresultaten sich ergaben. Das Gesammtergebniss der Untersuchungen war folgendes: Die Verbandstoffe des Handels entsprechen demnach in Bezug auf Gehalt an wirksamen Bestandtheilen nicht den Anforderungen und die Verpackung und Aufbewahrung entspricht nicht den Bedingungen, die vom wissenschaftlichen Standpunkt als nöthig erachtet werden. (**134**, 1889. p. 307; **88a**, 1889. p. 468; **99**, 1889. p. 533; **51**, 1889. p. 201.)

Ueber Verpackung und Aufbewahrung von Sublimat-Verbandstoffen haben A. Schneider und Lübbert Versuche angestellt. Schneider hatte gezeigt, dass das jetzt gebräuchliche Umhüllungsmaterial für Verbandstoffe, welches bei den sogenannten Nothverbandpäckchen aus mit Ockerfirniss bestrichenem Gewebe besteht, stark reducirend auf Sublimatwatte einwirkt. Trotz vieler Versuche konnte kein Stoff gefunden werden, der auf Sublimat keine Wirkung ausübt, selbst bei Zusatz von Chlornatrium oder Weinsäure wurde Sublimat, obwohl etwas langsamer, ebenfalls theilweise zu Calomel reducirt. Pergamentpapier und verschiedene andere Papiere sind in dieser Beziehung den Gewebestoffen als Umhüllungsmaterial vorzuziehen, aber dem Papier mangeln andere Eigenschaften, die ein gutes Umhüllungsmaterial besitzen muss, es muss genügende Festigkeit besitzen, schmiegsam, wasserdicht, staubdicht und indifferent sein. Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass man einen in saurer Permanganatlösung gereinigten Luftstrom über die betreffenden Stoffe (Gewebe, Guttapercha, Papier), welche als Umhüllungsmaterial dienen sollten, leitete und in Sublimatlösung führte. Der Luftstrom nahm die in den Gewebstoffen enthaltenen flüchtigen Bestandtheile mit und reducirte durch dieselben die vorgelegte Sublimatlösung zu Calomel. (**36**, 1889. p. 617; **134**, 1889. p. 599.)

Digitized by Google

Peccate ist der Ansicht, dass die entfetteten Verbandstoffe mit gewöhnlichem kalkhaltigen Wasser gespült und dann getrocknet werden, und daher auf deren Fasern Calciumcarbonat abgelagert ist, in Folge dessen bei der Imprägnirung mit Sublimat Quecksilberoxychlorid gebildet wird. Er empfiehlt deshalb das Auswaschen der Verbandstoffe mit salzsaurem Wasser und hierauf mit destillirtem Wasser. Ausserdem soll nach ihm nur Mull mit der Sublimatlösung durch Eintauchen getränkt werden, während Watte und Jute durch Bestäuben mit ätherischer oder alkoholischer Lösung von Sublimat zu bereiten seien, da dieselben sonst bei einem nachfolgenden Verspinnen durch Verstäuben und durch die Metalltheile der Maschine leiden. (Répertoire de Ph. 1889. p. 289.)

(Nach Ansicht der Ph. Centralh. ist das Verspinnen der Watte nach erfolgter Tränkung mit Sublimat ebenso unstatthaft, als wie das Bestäuben mit der Lösung. Bei Sublimatwatte ist der Hauptwerth nicht auf ein lockeres schönes Aussehen, sondern auf eine richtige Befeuchtung jeder Faser mit der Sublimatlösung während der Bereitung zu legen.) (**36**, 1889. p. 530.)

Ueber *Sublimatverbandstoffe* von Salzmann und Wernicke. Zum Nachweis von Schweflig- (bez. Polythion)-Säure, die der Bleichung der Verbandstoffe entstammen, werden 25 cc des wässerigen 1 : 10 bereiteten Auszugs eines Verbandstoffes mit 1 cc conc. Schwefelsäure in einem Reagensglas vermischt, ein Stück Zink hinzugegeben und das entweichende Wasserstoffgas mittelst Bleipapier auf Schwefelwasserstoff geprüft. In allen Fällen, in denen hierbei Schwefelwasserstoff gefunden wird, ist auch die Asche des Verbandstoffes schwefelsäurehaltig. Der Gehalt grösserer Spuren von freiem Alkali in manchen Verbandstoffen rührt daher, dass das Gewebe von manchen Fabrikanten zum Schluss durch eine ganz dünne Sodalösung geht, um den Verbandstoff bei längerem Lagern mild und weich zu erhalten. — Salzmann und Wernicke fanden durch Versuche, dass die Flüchtigkeit des Sublimats beim Verdunsten wässeriger Lösungen (wie es beim Trocknen der imprägnirten Verbandstoffe stattfindet) durch einen geringen Zusatz von Natriumchlorid erheblich, noch erheblicher jedoch durch geringen Zusatz von Kaliumchlorid herabgemindert wird. Ferner fanden die Verfasser, dass das Trocknen von imprägnirten Verbandstoffen, wenn Natrium- oder Kaliumchlorid zugegen ist, ohne Schaden für den Sublimatgehalt sogar im Lichte geschehen kann. Deshalb schlagen dieselben auch vor, den nach der Kriegs-Sanitäts-Ordnung vorgeschriebenen Alkoholzusatz zu der Imprägnirungsflüssigkeit wegzulassen und nur wässerige Lösungen zu verwenden, da das bei wässerigen Lösungen langsamer vor sich gehende Trocknen in Folge des Gehaltes an Natrium- oder Kaliumchlorid nicht schadet. Die Verf. geben folgende Vorschrift für eine Imprägnirungsflüssigkeit: Hydrargyri bichlorati 50, Kalii chlorati 75, Glycerini 750, Aquae destillatae 14250, Säurefuchsin (Calciumsalz der Rosanilintrisulfonsäure) 1. —

Digitized by Google

Die von Lübbert und Schneider (s. Jahresber. 1888. p. 189) gemachte Angabe, dass Quecksilberalbuminat in Borsäurelösung unlöslich ist, bestätigen die Verf. Sie fanden aber, dass sich das Quecksilberalbuminat bei Gegenwart von Glycerin in Borsäure löst und dass in derartigen Lösungen auch Natriumchlorid und Kaliumchlorid keine Fällung geben, was bei Gegenwart anderer Säuren der Fall ist. (durch **36**, 1889. p. 716.)

Auch F. Meyer veröffentlichte *Untersuchungen über Sublimatverbandstoffe* und stellte folgendes fest: 1) Der Sublimatgehalt des Sublimatmulls ist mit der Zeit in steter Abnahme begriffen. 2) Der Sublimatmull in mit Glasstöpseln versehenen Gefässen aufbewahrt zeigt den geringsten Verlust (30,9 %) und daraus geht hervor 3) dass auch die atmosphärische Luft von störendem Einflusse ist. Für die Praxis würde sich die Aufbewahrung in Pergamentpapier (mit 51,2 % Verlust) noch am besten bewähren. (**133**, 1889. p. 787); siehe auch diesen Jahresber. p. 232.

Neuer Verbandstoff. Langfaserige Holzwolle wird mit der Lösung eines aseptischen Körpers, z. B. Colophonium, in antiseptisch wirkender Flüssigkeit, z. B. Alkohol, durchfeuchtet, worauf aus der präparirten Holzwolle Tafeln von beliebiger Grösse und verschiedenem Härtegrade hergestellt werden, welche ohne Weiteres oder nach gelinder Anfeuchtung als Verbandstoff zur Verwendung kommen. (**134**, 1889. p. 8.)

Antiseptisches Seidenpapier und Seidenpapier-Charpie stellen A. Grossich und A. Matcovich dar. Die aus Leinenfaser und Baumwolle bestehende Papiermasse wird mit alkalischen Lösungen und Alkohol gereinigt und durch eine 100° übersteigende Temperatur sterilisirt. Das in gewöhnlicher Weise daraus hergestellte Papier wird darauf nochmals durch Erhitzen auf 120° sterilisirt. Dasselbe wird dann je nachdem erst in Glycerin-, Vaselin-, Alkohol-, Aether- oder Chloroformlösung aufgeweicht und hierauf in die antiseptischen Lösungen getaucht. Hierzu dienen ätherische Jodoformlösungen oder Lösungen von Carbolsäure, Sublimat, Naphtalin, Salicylsäure. Das in dieser Weise hergestellte antiseptische Papier, das ein sehr gutes Aussehen zeigt, wird als Wundverbandmittel empfohlen. Wird dasselbe in sehr feine Streifchen geschnitten, was mittelst Maschine geschieht, so erhält man die Papier-Charpie, die lose (gekrüllt) oder in Mullsäckchen eingehüllt (als Tampon) die Verbandgaze und Verbandwatte ersetzen soll. Vor der Verbandwatte zeichnet sich diese Papier-Charpie dadurch aus, dass sie auf Wasser geworfen sofort (rascher als entfettete Verbandwatte) sich vollsaugt und untersinkt. (**36**, 1889. p. 651.)

Calendula Lint empfiehlt Mumma als Verbandmittel; zur Darstellung giebt er folgende Vorschrift: 12 Th. gepulverte Calendulablüthen werden mit verdünntem Spiritus percolirt, die 82 Th. betragende Tinctur mit 6 Th. Glycerin gemischt und mit dieser Flüssigkeit 1 Th. Lint imprägnirt und an der Luft getrocknet. (**6**, 1888. p. 609; **36**, 1889. p. 74.)

Digitized by Google

Carbolgaze; Vorschrift nach M. G. Doux: 1250 g Spiritus (90 %igen), 100 g kryst. Carbolsäure, 0,5 g venet. Terpenthin, 0,5 g Colophonium, 1 g Glycerin auf 25 Meter. Darin wird die Gaze 2—3 Stunden eingeweicht, dann gelinde ausgedrückt und an der Luft getrocknet. Jeder Meter enthält 4,0 g Carbolsäure. (**134**, 1889. p. 644.)

Essigsäure-Watte. Um die Essigsäure als Antisepticum und Stypticum bequem verwenden zu können, wird gegenwärtig in England Essigsäure-Watte mit einem Gehalt von 5, 12½ und 20 % Essigsäure dargestellt. Diese Präparate müssen natürlich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. (**134**, 1889. p. 229.)

Gypsbinden in luftdichter Dose wurden beschrieben in **134**, 1889. p. 194.

Patentgypsbinden, welche zweiseitig mit Gyps versehen sind, der durch einen Klebstoff festgehalten wird, brachte Johnson-New-York in den Handel. (**134**, 1889. p. 23.)

Jodmull stellen Brédaudat und Chatelineau in folgender Weise dar: Baumwollemolton, welcher von allen anderen Gewebestoffen befreit ist, wird zuerst in eine 2 %ige Sodalösung getaucht und nach dem Ausdrücken ungefähr ½ Stunde in einer 4 %igen Chlorkalklösung eingeweicht. Hierauf wäscht man den Mull mit viel Wasser gut aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, und bringt ihn dann ¼ Stunde in eine 5 %ige Salzsäurelösung, wäscht nach dem Herausnehmen abermals tüchtig aus und trocknet dann sorgfältig. Der so vorbereitete Mull ist zur Aufnahme von Joddämpfen sehr geeignet. Diese Operation wird in einer 2 Liter fassenden Glasflasche vorgenommen, die eine weite Oeffnung besitzt und mit einem Stopfen verschliessbar ist. In diese Flasche wird nun ein passendes Stück Mull und die dazu nothwendige Menge Jod in Pulverform eingebracht. Nachdem man das Jod an der Wandung des Gefässes vertheilt hat, erwärmt man langsam, bis die Joddämpfe anfangen sich zu verflüchtigen. In diesem Moment verschliesst man die Flasche fest und bringt sie auf ein Sandbad und dreht die Flasche hier von Zeit zu Zeit um. Nach Verlauf von ungefähr 2 Stunden bei einer Temperatur von 100° wird das Jod vollständig absorbirt sein. Den Mull lässt man im Glase erkalten und erhält auf diese Weise ein Präparat, welches das Jod sehr gleichmässig und innig vertheilt enthält. Der Gebrauch des Jodmulls geschieht an Stelle von Jodtinctur, wenn man eine länger andauernde, gleichmässige und nicht reizende Application wünscht. (Répertoire de Ph. 1889. No. 12; **134**, 1889. p. 786.)

Magnesia-Wasserglasverband empfiehlt Englisch in folgender Weise zu erzielen. Zur Verwendung gelangt Natronwasserglas von Sirup-Consistenz, demnach ist das käufliche Product einzudampfen (Kaliumwasserglas kann nicht verwendet werden, da alsdann das Erstarren zu langsam vor sich geht). 5 Theile dieser concentrirten Natronwasserglaslösung werden mit 1 Theil gesiebter

Digitized by Google

Magnesia (Magnesiumcarbonat) in einer Reibschale gemischt. In den so erhaltenen Brei werden die Binden unmittelbar vor dem Gebrauch eingetaucht, geknetet und durch Abstreichen mit 2 Hölzchen oder den Fingern der Ueberschuss entfernt. (**122**, 1889. p. 587; **36**, 1889. p. 376; **134**, 1889. p. 667.)

Quecksilberflanell. Merget schlägt vor, die Quecksilberschmierkur durch Anwendung von dicken Flanelllappen, die mit einem Niederschlag von Quecksilberoxydul beschwert sind, zu ersetzen. Carles verfährt zur Darstellung des Quecksilberflanells auf folgende Weise: Man entfettet einen dichten, aber weichen Flanell durch zwei- bis dreistündige Behandlung mit Sodalösung (25 %), taucht ihn dann einmal rasch in reines Wasser und windet leicht aus, so dass er nur eine Spur der Sodalösung enthält, dann giebt man ihn 4 bis 5 Stunden hindurch in eine concentrirte Quecksilbernitratlösung, die derart bereitet wird, dass man Quecksilber zu einer stark verdünnten Salpetersäure so lange zusetzt, bis sich nach einigem Stehen Krystalle bilden. Vor jedesmaliger Anwendung wird der mit Quecksilbernitrat getränkte Flanell einem Bade aus 1 Theil Ammoniak und 2 Theilen Wasser auf kurze Zeit ausgesetzt (um das Quecksilbersalz zu zersetzen) und dann an der Luft, vor Sonnenlicht geschützt, getrocknet. Die Quecksilberflanelllappen werden auf die Brust gelegt, damit der Kranke die mit Quecksilberdämpfen beladene Luft athmet. (Rép. de pharm. 1889. p. 437; **134**, 1889. p. 769; **36**, 1889. p. 695.)

Lister's neuestes Verbandmittel besteht aus einem Quecksilber- und Zinkdoppelsalz, das in folgender Weise bereitet wird: Mischt man eine Lösung eines Doppelsalzes von Cyanquecksilber und Cyankalium mit einer Lösung von schwefelsaurem Zink, so erhält man ein Doppelsalz, das Quecksilberzinkcyanür. Die mit dieser Lösung imprägnirte Gaze hat zwar eine bedeutende entwicklungshemmende, aber fast keine bakterientödtende Kraft, sie wird daher vor dem Gebrauche in eine Sublimatlösung 1 : 4000 getaucht. Das Quecksilberzinkcyanür reizt die Haut nicht und bildet mit einer schwachen Sublimatlösung eine sehr brauchbare Paste. (**42**, 1889. p. 652; Wien. med. Blätter 1889. No. 46 u. 47; **134**, 1889. p. 714.)

Weitere Mittheilungen siehe **36**, 1889. p. 715 u. 748.

Russische Verbandpäckchen haben in ihrem Innern eine dicht verschlossene Kautschukblase, welche mit Sublimatlösung 1 : 1000 gefüllt und mit einer Gazebinde von einigen Metern Länge umwickelt ist. Zum Gebrauch wird die Kautschukblase mit einer Nadel angestochen und gedrückt, wodurch sich die Binde mit der Sublimatlösung voll saugt. (Sublimat und Kautschukblase halten sich nicht längere Zeit, da Sublimatlösung bereits beim Durchleiten von mit den Riechstoffen des Kautschuks beladener Luft zu Quecksilberchlorür reducirt wird.) (**36**, 1889. p 682.)

Desinfection von Verbandpäckchen im strömenden Wasserdampf. Die Verbandpäckchen erleiden hierdurch äusserlich keine Veränderungen; der Sublimatgehalt erleidet jedoch bei einer

Digitized by Google

20 Minuten langen Einwirkungsdauer des Dampfes durch Verdunstung von Sublimat einen Verlust von 19,5 %. Aus den Versuchen hat sich weiterhin ergeben, dass 1) Verbandpäckchen durch einen 30 Minuten dauernden Aufenthalt im strömenden Wasserdampf von 100° im Henneberg'schen Desinfector sicher keimfrei gemacht werden und zwar so, dass die widerstandsfähigen pathogenen Mikroben auch im Innern getödtet werden, 2) diese Behandlung der Verbandpäckchen weder wesentlich die Umhüllung, noch die Verbandstoffe und die Sicherheitsnadel schädigt, und 3) die Eisentheile des Dampfdesinfectors durch entweichende Quecksilberchloriddämpfe der antiseptischen Verbandstoffe keine Veränderung erfahren. (**134**, 1889. p. 38.)

Catgut muss nach den Untersuchungen von Braatz vor dem Gebrauch entfettet werden, wozu derselbe nach Prag. Med.-Woch. folgendes Verfahren angiebt: Das auf einen Glascylinder fest aufgewickelte Catgut wird 12 Stunden lang mit Aether oder Chloroform stehen gelassen, dann 12 Stunden lang in 95 %igem Spiritus belassen und schliesslich 12 bis 24 Stunden in 1 ‰ Sublimatwasser gelegt. (36, 1889. p. 258.)

Veterinaria.

Siehe Seite 496 und 497.

Vina.

In *Vinum Absynthii* hat Deros Zinkverbindungen aufgefunden. Derselbe untersuchte einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in einem Wermuthwein gebildet hatte, und fand, dass derselbe aus Zinktartrat bestand. Er ist der Ansicht, dass der Zinkgehalt entweder von den zur Bereitung benutzten zinkhaltigen Gefässen herrührt, oder dass man absichtlich ein Zinksalz zusetzte, um eine Nachgährung zu verhindern. (**134**, 1889. p. 8.)

Vinum Cascar. Sagrad. wird hergestellt entweder durch Mischen von 1 Theil Fluidextract von Cascara sagrada mit 9 Th. Sherry und Filtriren, oder durch achttägige Maceration von 1 Th. Cascara sagrada mit 10 Theilen Sherry, Abpressen und Filtriren. (durch **36**, 1889. p. 670.)

Vinum Chinae. Zu einem klarbleibenden Chinawein, welcher sowohl die Alkaloïde als auch die Gerbstoffe der Chinarinde enthält, giebt A. Kremel nachfolgende Vorschrift: 500 g grobgepulverte Chinarinde von 4 bis 5 % Alkaloïdgehalt werden in ein entsprechendes Ansatzgefäss gebracht und hierauf 50 g Kalkhydrat und 500 g Alkohol von 70 % zugesetzt. Das Ganze wird gleichmässig gemengt und wohlverschlossen 2—3 Tage stehen gelassen. Darauf setzt man 10 Liter Wein hinzu und lässt mindestens 8 Tage unter häufigem Schütteln stehen. Nach dieser Zeit wird filtrirt, auf je 1000 g Filtrat 7 g gepulverte Weinsäure zugesetzt und abermals mindestens 8 Tage stehen gelassen. Dann wird wiederum filtrirt. Man erhält so einen intensiv bitter und

Digitized by Google

adstringirend schmeckenden Chinawein, der unbegrenzt klar bleibt. Die Vorschrift ist mit Malaga-, Bordeaux- und österreichischem Weiss- und Rothwein erprobt worden. (**92**, 1889. p. 228; **36**, 1889. p. 284; **19**, 1889. p. 513; **134**, 1889. p. 290.)

Weitere Vorschriften: I. Extr. Chinae liquid. de Vrij 40, Mell. depurat. 100, Tinct. Aurant. cort. 10, Cognac 40, Vin. alb. 660, Sacchar. plv. 150; solve, macera per dies 3 et filtra. — II. Extract. Chinae aquos. 10, Vin. Xerens. 300. (**134**, 1889. p. 474 u. 682.)

Zur *ex tempore-Bereitung von Chinawein* empfehlen Zimmer & Co. die Verwendung des von ihnen hergestellten Extractum Cinchonae succirubrae fluidum. Man mischt 40—50 cc des Extracts mit 1 Liter eines guten Süssweins (Madeira, Sherry, Malvasier, Santorin oder dergl.), lässt kurze Zeit stehen und filtrirt. Um einen auf Flaschen klar bleibenden Wein zu erhalten, ist es zweckmässig, ein grösseres Quantum zu mischen und ein paar Monate im Keller ablagern zu lassen. Zur Herstellung von China-Eisenwein setzt man auf 1 Liter Chinawein 10 g Ferrum citricum ammoniatum hinzu, lässt das sich abscheidende gerbsaure Eisenoxyd absetzen und filtrirt. (d. **99**, 1889. p. 421; **36**, 1889. p. 345.)

Vinum Chinae ferratum nach Maerker. I. Tinctur. Chinae, Glycerin. je 100, Vin. Xerens. seu Malacens. 300, Ferr. citric. ammoniat. 25; nach dem Absetzenlassen filtriren. — II. eine solche mit geringerem Eisengehalt: Sherry 300,0, Chinin. hydrochlor. 0,4, Syr. spl. 100,0 (1 °/₀), Ferr. citric. ammon. vir. 3,0. Filtriren. (**134**, 1889. p. 437.)

Vinum Frangulae; Vorschrift nach E. Dieterich: 50 g Extract. frangul. fluid. (entbittert oder nicht entbittert), 950 g Vin. Xerens., 10 g Talc. plv. mischt man, lässt 8 Tage kühl stehen und filtrirt. (**134**, 1889. p. 684.)

Weitere Vorschriften lauten: I. 100,0 Cort. frang. conc. werden mit 400 Vin. Xerense 8 Tage macerirt. Nach dem Abpressen der Flüssigkeit infundirt man den Pressrückstand mit 500,0 Aq. und digerirt etwa ½ Stunde im Dampfbad. Die Colatur engt man im Dampfbad auf 30—40,0 ein, löst dieses Extract in obigem Xeres auf und bringt das Ganze mit Spir. dil. und Vin. Xerense aa auf 500 g. Nach 8tägigem Absetzenlassen und nachheriger Filtration — event. unter Zuhülfenahme von 30,0 Talc. venetum pulv. — resultirt ein tadelloser, angenehm bitter schmeckender „Frangulawein". - II. Cort. frangul. 100, infunde cum Aq. dest. 300, evapore ad remanentiam 50,0. adde Vini Xerensis 50,0. Man lässt einige Tage absetzen und filtrirt. Das Verhältniss entspricht dem der flüssigen Extracte. (**134**, 1889. p. 698.)

Vinum Ipecacuanhae. T. P. Blunt empfahl eine *volumetrische Bestimmung* von Ipecacuanhawein. Man dampft den Wein auf ²/₅ seines Volumens ein, fügt Mayer'sche Lösung zu, filtrirt und titrirt mit centinormaler Sublimatlösung bis die Lösung trüb

Digitized by Google

Mittel-Dosen, welche bei der Anfertigung thierärztlicher Verordnungen als Richtschnur dienen können.

	Pferde.	Rinder.	Schafe und Ziegen.	Hunde.	Katzen.	Bemerkungen.
Acid. arsenicos.	0,3–2	1—5	0,01—0,06	0,003—0,006	0,003—0,006	—
Acid. carbol.	5—10	5—15	1—2	0,05—0,2 !	—	—
Aconitin	0,005—0,02	0,005—0,02	—	0,0005—0,002	—	—
Apomorph. hydrochloric.	0,02—0,05	0,02—0,05	—	0,001—0,003 Brechdosis 10 × höher!	—	—
Aq. Amygdal. amar.	50	50	10	0,5—3	—	—
Atrop. sulfur.	0,05—0,1	0,05—0,1	—	0,005—0,02	—	subcutan ebenso
Canthárides	0,5—2	2—4	0,2—0,6	0,1—0,25	—	—
Chinin. sulfuric.	10—20	15—25	2—5	0,25—1	—	—
Chloral hydrat.	25—50	25—50	5—10	0,5—5	—	—
Chloroform	25—50	25—50	—	0,5—4	—	—
Codeïnum	0,4—1,5	2—2,5	—	0,02—0,1	—	subcutan ebenso
Coffeïn	5—10	5—10	—	0,2—1	—	—
Ergotin	—	—	—	0,2—0,5	—	subcutan
Fol. Belladonnae	15—30	20—40	6—12	0,2—1,0	—	—
Fol. Digit.	2,5—10	2,6—12	0,5—1,2	0,05—0,3—0,5	—	—
Fol. Hyoscyami	15—90	15—90	8—30	0,5—4	—	—
Fol. Nicotianae	10—25	25—50	2—5	0,25—0,5	—	—

Digitized by Google

Herb. Conii	30—90	—	45	1—4	—	—
Kal. chloric.	5—10	5 -10	2—5	0,1—1	—	—
Kal. bromat.	20—50	20—50	5—10	0,5—2	0,2—0,5	—
Kal. jodat.	5 - 15	5—15	2—5	0,25—1	—	—
Kreosot.	5—15	5—15	1—2	0,05—0,2	—	—
Liq. Kalii arsenicos.	10—50	10—50	0,1—0,6	0,05—1!	0,05—1	—
Morphin. hydrochl.	0,4—1,5	2—2,5	—	0,02—0,1	—	subcutan 1 : 25
Ol. Croton.	0,5—1,0!	0,6—1,5	0,2—0,5	0,05—0,2	—	—
Opium	5 - 20	10—25	1—3	0,1—0,5	0,05—0,2	—
Physostigm. sulfur.	0,1	0,1—0,2	0,02—0,05	0,0005—0,003	—	Nur subcutan
Pilocarpin. hydrochloric.	0,1—0,5—0,8!	0,2—0,4 -1,8!	0,02—0,05	0,005—0,02	0,001—0,003!	Nur subcutan, selten innerlich
Rhiz. Veratri	5—15,0	10—20	2—5	0,01—0,03	—	—
Secal. cornut.	15—25	25—50	5 -10	0,5—2	0,2—1	—
Strychn. nitr.	0,05—0,1	0,05—0,15	0,005	0,001—0,003!	0,0005—0,001	subcutan ebenso
Tart. stibiat.	1—10	4—15	0,1—0,3	0,005—0,1	—	—
Tinct. Opii	50 -150	75—200	—	1—5	—	—
Tub. Aconiti	2—5	5—10	—	0,1—0,5	—	—
Tub. Colchici	3—5	4—8	0,1—1,0	0,05—0,3	—	—
Veratrin	0,05—0,2!	0,05—0,2	0,01—0,02	0,001—0,005!	0,001	meist subcutan

(durch 36, 1889. p. 92.)

Digitized by Google

bleibt. — Ransom sprach sich in der Discussion dahin aus, dass der wechselnde Emetingehalt in den verschiedenen Handelssorten der Ipecacuanha allein schon ein standarisirtes Präparat erfordere, es erkläre dies vollständig die grossen Differenzen in der Stärke der officinellen Präparate. (**134**, 1889. p. 575.)

Ueber *Vin. Ipecucuanh.* s. auch Extr. Ipecacuanh. fluid. und Tinct. Ipecacuanh.

Cocawein mit Fleischextract und Eisen. 16,5 g Fleischextract werden in 30 g heissen Wassers gelöst und 60 g Alkohol und 2 g Pomeranzensprit (1:8) zugesetzt, worauf man mit 300 g Sherrywein mischt. Man lässt einige Tage stehen und filtrirt 365 g ab. In einem kleinen Theil des Filtrates löst man 0,5 g Cocaïnhydrochlorid und 2 g Citronensäure; die Lösung wird zu der Gesammtflüssigkeit zugegossen und in dieser dann 4 g Eisenammoniumcitrat und 60 g Zucker gelöst und schliesslich durch Zusatz von Wasser auf 1/2 Liter gebracht. (**134**, 1889. p. 691.)

Geheimmittel.

„*Amerikaan'sche Nickel*", eine zum Vernickeln angepriesene Flüssigkeit, bestand aus einer gesundheitsschädlichen starken salpetersauren Lösung von Quecksilbernitrat. (**134**, 1889. p. 397.)

Ammonin, ein Reinigungsmittel für Stoffe aller Art, welches angeblich etwa 50 % Seifeersparniss bedingen soll, besteht nach R. Frühling und J. Schulz aus 1 Th. 98%iger kalzinirter Soda und 4 Th. Scheuersand. Das letztere Wort ist nicht ganz wörtlich zu nehmen, vielmehr handelt es sich um irgend einen in verdünnten Säuren unlöslichen mineralischen Bestandtheil, gemahlenen Bimstein und Schlacke, welche bei irgend einem Fabrikationszweig abfallen. 100 g Ammonin werden mit 10 Pf. verkauft; mithin verwerthet sich 1 Ko. kalzinirte Soda, deren Marktpreis 25—30 Pf. ist, im Ammonin mit 5 Mk. (**126**, 1889. p. 151; Ph. Ztg. 1889. p. 200.)

Antibakterikon, angeblich ein reines Ozonpräparat, ist nach L. Keutmann eine ganz schwach chlorhaltige Lösung von Kochsalz und Salzsäure in Wasser. Eine ganz ähnliche Mischung erhält man, wenn man eine verdünnte Eau de Javelle-Mischung in eine Flasche giebt, mit Salzsäure übersättigt und die Flasche verschliesst. Ein solches Product zeigt genau die Reaction des Antibakterikon. Preis für 150 g 2 Mk. (Graf & Co.-Berlin, die Darsteller des Antibakterikon, behaupten die Gegenwart von Ozon in diesem Präparat). (**36**, 1889. p. 750.)

Balsam of Wild Cherry von Wistar lässt sich nach New Idea nach folgender Formel bereiten: Fluidextract Pruni virg. U.-S. Ph. 1 Unze, Fluidextract Ipecacuanhae, Fluidextract Scillae je 2 Drachmen, Tinct. Opii U. S. Ph. 1 Drachme, Tartar. stibiat. 1 gran, Ol. Anisi 3 gtt., Alkohol 1 Unze, Sirup. commun., Tinct. Persionis comp. Nat. Formul. je 1/2 Unze, Aqua q. s. ad 8 Volum-Unzen. (**134**, 1889. p. 667.)

Baume Chinois du Dr. Mountain (auch unter den Namen „John Percival's englischer, akustischer Balsam" und „chinesischer Balsam des Dr. A. R. Silverton") Spec. Gew. 0,91, gab Reaction auf Arachisöl, Alkohol und zwar sind dieselben im Verhältniss von Glycerin 15 Th., Alkohol 15 Th., Erdnussöl 15 Th. in dem Geheimmittel enthalten. (Nach den Untersuchungen des Gesundheitsraths zu Karlsruhe wurde gefunden: spec. Gew. 0,92; an Bestandtheilen Mohnöl, Alkohol und Glycerin). Es scheint daher, dass man

Digitized by Google

mit der Art des zugesetzten Oeles wechselt, um die Analysen schwieriger und nicht übereinstimmend zu machen. (**134**, 1889. p. 452, 661, 706, 731; **36**, 1889. p. 567 u. 768.)

„Beruhigungsmittel für zahnende Kinder“ von Maria von Schack in Berlin. Kleine auf der Herzgrube der Kinder zu befestigende Säckchen mit 2 g eines aromatischen Pflanzenpulvers (hauptsächlich vom Steinklee); Preis für 2 Säckchen 1 Mk., wirklicher Werth 5 Pf. (**134**, 1889. p. 349; **36**, 1889. p. 404.)

Bromidia von Battle & Co. Die Untersuchung ergab die Zusammensetzung: Bromkalium 18, Chloralhydrat 12, Gefärbter Sirup 50, Wasser 65 g. (**88a**, 1889. p. 315.)

Nach M. Martin besteht Bromidia aus Chloralhydrat, Kalii bromati ana 1 g, Extr. Hyoscyami, Extr. Cannab. ind. ana 0,01 g, Aqua destill. 3 g. Diese Menge bildet eine Gabe. (**75**, 1889. I. p. 407.)

Bromo-pyrine ist eine amerikanische Specialität in Form eines gekörnten Brausepulvers, welches in einem Theelöffel 0,06 g Coffeïn hydrochloric., 0,18 g Antipyrin und 1 g Bromnatrium enthalten soll. (Am. Drugg. 1889. p. 92; **36**, 1889. p. 346.)

Celerina, nach Art der Zusammensetzung höchstwahrscheinlich ein Aphrodisiacum, besteht nach Oest. Drog.-Ztg. aus Selleriefluidextract, Kolafluidextract, Cocafluidextract, Viburn. parvifol. - Fluidextract je 25 g, Alkohol, Zucker, Pomeranzenessenz je 50 g, Wasser q. s. ad 400 g. (**134**, 1889. p. 407.)

Cerais poederen, von Rotterdam aus als Mittel zum Aufbessern von verdorbenem Mehl empfohlen und per Kilo mit 2,75 Mk. angeboten, ist nach Couvée Krystallpulver von Ammoniakalaun, durch Curcumatinctur gelb gefärbt. (**134**, 1889. p. 67.)

Cherry Pectoral von Ayer wird nach New Idea wie folgt bereitet: Sirupus Pruni virg. U. S P. $1^1/_2$ Drachmen, Sirup. Scillae 6 Drachmen, Tinctura Sanguinariae, Spirit. aetheris nitrosi je 4 Drachmen, Vin. stibiatum, Vin. Ipecacuanhae je 6 Drachmen, Morph. aceticum 2 gran, Ol. amygd. amarar. 2 gutt., Sirupus simplex $^1/_2$ Unze. — Oder: Morph. sulfuric. 6 gran, Acet. Sanguinariae 4 Drachmen, Vin. stibiat. 2 Drachmen, Vin. Ipecacuanh. āā 3 Drachmen, Sirupus Pruni virgin. 6 Unzen. (**134**, 1889. p. 667.)

Cinchonatabletten nach Petzold enthalten nach Mittheilungen der Chem. Centralstelle f. öffentl. Ges. in Dresden 4,36 Feuchtigkeit, 65,84 Rohrzucker, 3,54 Coffeïn (in Substanz zugesetzt), 16,66 halbentfettete Cacao, einschliesslich 0,24 % Theobromin, 9,60 % Chinarinde, einschliesslich 1,25 % Cinchonin. Eine Tablette enthält 0,042 g Coffeïn und 0,016 g Cinchonin. (**134**, 1889. p. 644.)

Nach eigener Angabe von Petzold enthält ein Kästchen Cinchonatabletten (27 Stück à 1,2 g): Coffeïn 1,35 g, Cinchoninhydrochlorid 0,54 g, Vanillezucker 2,70 g, pulveris. Ceylonzimt 0,40 g, entölt. Cacao 8,5 g, Staubzucker 18,81, Traganth 0,10 g, Aq. glycerinat. q. s. (**134**, 1889. p. 692.)

Coaline headache-powders, ein amerikanisches Geheimmittel gegen Kopfschmerz und Migräne, besteht nach New Idea aus mit Zucker gemischtem Antipyrin zu etwa 0,2 g Antipyrin pro Pulver. (**134**, 1889. p. 67.)

Delphineum, eine Flüssigkeit zum Conserviren und Wasserdichtmachen des Schuhwerks, ist nach Jul. Geisse eine Lösung von 10 g dunklem Schellack in 50 g Alkohol, der $^1/_2$ g Kienruss und 60 Tropfen Thran hinzugeführt werden. (**134**, 1889. p. 4.)

Desinfectionsflüssigkeit von Little besteht nach Untersuchungen des Hamburger Staatslaboratoriums aus einer theerartigen, mit Schwefelsäure und dann mit Natriumcarbonat behandelten Masse. (**134**, 1889. p. 397.)

Eucalyptushonig ist eine mechanische Mischung von Eucalyptusblätteröl mit gewöhnlichem Honig. (**134**, 1889. p. 539.)

Febriline ist eine Anreibung von krystallisirtem Chinidin in säurefreiem Citronensirup. (Pharm. Era. 1888. p. 476; **36**, 1889. p. 192.)

Digitized by Google

Gelose, von A. G. Jericka in Konstanz zur Klärung der Würze auf dem Kühlschiff empfohlen und zum Preise von 8 Mk. per Kilo angeboten, ist nach Bayer. Industr.- u. Gewerbebl. No. 9 nichts Anderes als Agar-Agar.

Havannatinctur, dazu bestimmt, geringwerthigen Cigarren Geruch und Geschmack echten Havannatabaks zu verleihen, ist eine spirituöse Auflösung von Perubalsam. (**36**, 1889. p. 768; **134**, 1889. p. 667.)

Heilmittel gegen Diphtheritis von A. Noortwyck in Berlin besteht in der Hauptsache aus Spiritus, Birkentheer und Kreosot und besitzt die vom Verkäufer behauptete Wirkung nicht. (**134**, 1889. p. 586.)

Heilmittel von J. D. Schmidt in Kreuznach gegen die verschiedenartigsten Krankheiten. Mittheilungen des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes über dieselben in **134**, 1889. p. 261.

Heilverfahren gegen Asthma von P. Weidhaas in Dresden. Derselbe verkauft für 16 Mk. 80 Pf. einen angeblichen Inhalationsapparat, an dem die Luft, welche eingeathmet werden soll, durch ein Wattefilter und eine schwache Permanganatlösung gesogen wird. (**134**, 1889. p. 422 u. 769.)

Hygiea-Präparate als Mittel gegen Lungen-, Hals- und Magenleiden von N. Remmé in Wiesbaden bestehen lediglich aus einer Kochsalzlösung in Branntwein und kosten $1^1/_2$ bis 3 Mark, während sie kaum 20 bis 30 Pf. werth sind. (**134**, 1889. p. 451.)

Illodin ist der Name eines ziemlich theuren Salicylsäure-Mundwassers. Da dasselbe in marktschreierischer Weise auch als Schutzmittel gegen Diphtheritis angepriesen wird, so muss darauf hingewiesen werden, dass diese Wirkung dem Mittel in keiner Weise zukommt. Mittheilung des Karlsruher Ortsgesundheitsrathes in **134**, 1889. p. 137.

Imperial-Feuerlöscher. Die in jeder Granate befindliche Flüssigkeit (600 cc) enthält nach A. Lübbert 10,7 % Calciumchlorid und 2,6 % Ammoniumchlorid; Preis für 1 Dtzd. Granaten 40 Mark! (**36**, 1889. p. 533.)

Kopfwasser von G. H. Braun in Hamburg gegen Kopf- und Nervenleiden besteht aus einer mit Wasser verdünnten weingeistigen Lösung ätherischer Oele (sog. Kölner Wasser). (**134**, 1889. p. 349.)

Krampfthee von Stark in Liebau ist zusammengesetzt aus Baldrianwurzel, Veilchenwurzel, Engelsüss, Faulbaumrinde, Arnicablüthen, Römischen Kamillen und Sennesblättern. Das Pulver enthält hauptsächlich pulverisirte Baldrianwurzel, welcher reichlich Zucker zugesetzt ist. Preis 11,45 Mark. Werth nach der Arzneitaxe 3,75 Mark. (**134**, 1889. p. 451; **36**, 1889. p. 567.)

Ueber *Krampfpulver „Antiepilepticum" und Krampfthee von W. Wepler* s. **134**, 1889. p. 275.

Kälbermehl besteht nach König aus 40 Th. Erdnüsse, 18 Th. Fleischfuttermehl, 16 Th. Weizenmehl, 15 Th. Kartoffelstärke, 10 Th. Zucker, 1 Th. einer wohlriechenden Droge. Die Mischung lässt sich für 15—16 Mk. per Centner herstellen, während sich die Hamburger Firma 22,50 Mk. dafür bezahlen lässt. (**134**, 1889. p. 397.)

Little Liver Pills von Carter (New-York) bestehen nach der New Idea (1889. p. 63) aus $1^1/_2$ Gran Podophyllin und $3^1/_2$ Gran Aloë für jede 12 Pillen. Dieselben sind so dünn mit Zucker überzogen, dass das Gesammtgewicht von 12 Pillen im Durchschnitt nur 7—8 Gran beträgt. (**134**, 1889. p. 667.)

Mariazeller Magentropfen bestehen hauptsächlich aus Aloë. Das Berliner Polizei-Präsidium warnt vor dem Gebrauch. (**134**, 1889. p. 198.)

Mexican Mustang Liniment ist nach New Idea wie folgt zusammengesetzt: Ol. Terebinth., Ol. Thymi, Ol. Succin. crud. je eine halbe Drachme, Ol. Rusci 1 Drachme, Petrol. 3 Drachmen, Spanische Seife 35 Gran, Kal. caustic. 3 Gran. Das Kali caust. und die Seife werden in 2 Unzen heissem Wasser gelöst; dann wird die Mischung der Oele unter anhaltendem Schütteln in geringen Mengen nach und nach hinzugesetzt; zu der entstandenen Emulsion schüttelt man dann nach und nach so viel warmes Wasser hinzu, bis die Mischung 16 Vol.-Unzen beträgt. Dieselbe, wenn richtig bereitet,

Digitized by Google

bildet ein hellbraunes, emulsionsartiges Liniment, von dem jede Orginalflasche nahezu 2 Unzen enthält. (134, 1889. p. 667.)

Migräne-Elixir von B. W. Studer in Bern ist nach L. van Itallie eine 150 cc betragende lichtbraune Flüssigkeit, welche neben 10 % Zucker 8 % salicylsaures Natrium enthält. (durch 36, 1889. p. 404.)

Migränepastillen von Ed. Senkenberg enthalten nach Mittheilung der Chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspfl. in Dresden 1,01 Feuchtigkeit 47,26 Antipyrin, 25,83 Antifebrin, 6,40 aloëhaltiges Harz, 7,25 Zucker, 12,67 % Stärke, Pflanzengewebstheile. In jeder Pastille sind enthalten durchschnittlich 0,202 g Antipyrin und 0,110 g Antifebrin. (134, 1889. p. 644.)

Mittel gegen Trunksucht von R. Retzlaff in Dresden ist Enzianpulver. (134, 1889. p. 349.)

Oleït ist eine von Kilmer in Brunswick beschriebene neue Salbengrundlage, und zwar eine Flüssigkeit, welche sich durch ein besonderes Lösungsvermögen für zahlreiche Substanzen auszeichnen soll. Es scheint sich um ein „Polysolvepräparat" zu handeln. (134, 1889. p. 539.)

Pain Killer von Perry Davis; Formel nach New Idea: Alkannawurzel 1 Unze, Myrrhepulver, Guajakharzpulver je 2 Unzen, Capsicumpulver eine halbe Unze, werden mit einer Mischung von 2 Pint (32 Vol.-Unzen) Alkohol und 2 Pint Wasser mehrere Tage an einem warmen Orte macerirt; dann wird filtrirt und der Filterrückstand mit einigen Unzen derselben Alkoholmischung ausgewaschen. In dem Filtrat wird 1 Unze Kampher gelöst. (134, 1889. p. 667.)

Pearl Cream von Barry ist eine Mischung aus 15 Th. Glycerin, 86 Th. Wasser und 25 Th. feinst vertheiltem Zinkoxyd, mit ammoniakalischer Carminlösung roth gefärbt und mit Bergamottöl parfürmirt. (36, 1989. p. 192.)

Phönix-Geist von R. Altstädter in Pest, Universalmittel gegen die verschiedenartigsten Krankheiten, ist ein gewöhnlicher mit Zimt- und Enziantinctur versetzter Branntwein. Preis einer Flasche 10 Mark, wirklicher Werth kaum 2 Mark. (134, 1889. p. 422.)

Phönix-Haarpomade von Anna Csillag ist nach L. van Itallie nichts weiter als parfümirtes Schweinefett. (134, 1889. p. 330.)

Pilules de Ball werden wie folgt bereitet: Aloë soccotrin. 1 g, Resin. Scammonii, Res. Jalapae, Calomel ana 0,5 g, Extr. Belladonn., Extr. Hyoscyami ana 0,25 g, Sapon. medicat. 2 bis 3 g, f. pilul. No. 50. (134, 1889. p. 148.)

Poudre de toilette von Recamier ist eine Mischung aus Zinkoxyd und feinster Reisstärke. (36, 1889. 192.)

Purgatif Oidtman besteht nach S. Benton aus Glycerin 4, Citronensaft und Frangulasaft je 2, mit kleinen Mengen Alkohol und Essigsäure. Diese Analyse unterscheidet sich von den bisher veröffentlichten ganz beträchtlich. (durch 134, 1889. p. 392.)

Räucherpulver für Asthmatiker von Cléry ist ein Pulvergemisch aus 30 Th. Folia Stramonii, 30 Th. Folia Belladonnae, 5 Th. Kalium nitricum und 2 Th. Opium. (durch 134, 1889. p. 148.)

Royal Embrocation von Elliman; Formel nach New Idea: Ol. Terebinth. eine halbe Unze, Ol. Thymi 3 Drachmen, Ol. Succin. crud. 1 Drachme, Spanische Seife 130 gran, Kal. caustic. 10 gran. Aq. q. s. ad 16 Vol.-Unzen. Bereitung wie Mustang Liniment (siese dieses). (134, 1889. p. 667.)

Rothlaufmittel von Fuchs in Mohrungen besteht nach P. Lohmann aus holzessigsaurem Eisen und Holztheer. (134, 1889. p. 32.)

Safe Pills von Warner sind nach einer Untersuchung der chemischen Centralstelle etc. in Dresden überzuckerte Aloëpillen; jede Pille enthält im Durchschnitt 0,12 g Aloë. (134, 1889. p. 644.)

Safe Cure von Warner besteht im Wesentlichen aus amerikanischem Wintergrün. (134, 1889. p. 384.)

Digitized by Google

Schafwaschpulver von Cooper enthält nach Heppe nicht weniger als 21,8 % Arsen. (134, 1889. p. 223.)

Schlagwasser von Roman Weissmann von Vilshofen (Bayern) ist nach Bujard und Klinger zur Zeit im Wesentlichen als eine mit Alkanna rothgefärbte dünne Arnicatinctur zu erklären. Im Jahre 1887 fanden dieselben Untersucher Cochenille als den färbenden Körper; andere Untersucher fanden Ratanhia oder Kinotinctur. (36, 1889. p. 192 u. 768; 134, 1889. p. 7, 320, 349.)

Schnupfpulver gegen Nervenschwäche von R. Schulz in Leipzig ist gewöhnlicher, mit Bergamottöl parfürmirter Schnupftabak. Preis 2,50 Mark. Werth 50 Pf. (134, 1889. p. 261.)

Schweizer Alpenkräuterbitter, genannt „Wohlthäter", welcher als stark giftig verdächtig war, enthielt 90 %igen Alkohol mit etwas vanilleartigem Parfüm. (134, 1889. p. 397.)

Seifenfüllmittel von Wilh. Kautz in Offenbach a. M. Soapine, Füllung für Toilette- und Fettseife. („Der auf kaltem oder warmem Wege hergestellten Seife können 50—100 % zugesetzt werden.") Pro 100 kg 20 Mk. Natrium, Füllung für Ia Kern- und Harzseife. („Hiervon kann man 15 bis 40 % anwenden.") Pro 100 kg 15 Mk. Kalium, Füllung für Schmierseife, 100 kg 9 Mk. („Bei 40 % Zusatz ist die Seife noch schön transparent und von einer ungefüllten nicht zu unterscheiden; selbstredend kann die Seife mit Kalium auch höher gefüllt werden, da dasselbe sich in der Seife verdickt und deshalb jedem anderen Füllungsmittel (Fälschungsmittel?) vorzuziehen ist.") (134, 1889. p. 579.)

Sodener Mineralwasser-Pastillen, echte, von Ph. H. Fay, bestehen nach H. Weller aus 1 Th. Kochsalz und 19 Th. Zucker. (36, 1889. p. 478; 134, 1889. p. 261.)

Spirone, eine englische Specialität gegen Lungenschwindsucht, enthält nach P. Lohmannn Chloroform, Glycerin und Jodkalium. (134, 1889. p. 32.)

Sternthee von Weidhaas ist eine dem Brustthee ähnliche Mischung. (36, 1889. p. 768.)

Styron, von Dr. Beach in Boston empfohlen als Antisepticum und Desodorans bei eiternden Wunden etc., ist eine Mischung von Perubalsam und flüssigem Storax. (134, 1889. p. 539.)

Tinctur gegen Malariafieber von Warburg besteht nach O. Liebreich aus Aloë, Rad. Angelic., Rhizom. Zedoar. ana 4 g, Croc., Camphor. ana 0,3, Spirit. dilut. 100; in colatur. solve Chinin. sulfur. 2 g. Täglich 4—5 Theelöffel voll zu nehmen. (134, 1889. p. 769.)

Toilettepulver von Récamier, „garantirt frei von Blei, Wismuth und Arsenik", besteht nach Amer. Journ. of Pharm. 99 aus einer Mischung von Zinkoxyd mit Stärke. (134, 1889. p. 148.)

Tord-Tripl von Cousseau in Marseille zur Vernichtung von Ratten, Mäusen, Maulwürfen, angeblich ohne Gefahr für Hausthiere besteht nach Untersuchung von Schaffer aus einem Gemisch von Kleie, Zucker und gepulvertem Mutterkorn. (36, 1889. p. 768.)

Trinitrin. comp., eine englische Specialität, sind Tabletten, welche aus 1 Nitroglycerin., 25 Amylnitrit, 50 Menthol, 50 Capsicum und einer entsprechenden Menge Milchzucker bestehen sollen. (134, 1889. p. 301.)

Unsichtbarer Toilettenpuder. Ein als „invisible toilet powder" in Amerika verkauftes Kosmetikum bestand nach Spear aus Stärke 20, Talkum 50 und Zinkoxyd 30. (134, 1889. p. 392.)

Vapo-cresolene gegen Diphtherie, Bronchitis, Asthma von G. Sh. Page in New-York. Für 10 Mk. erhält man, wie Brunner mittheilt, ein 12—15 cm hohes Lämpchen mit Cylinder und Verdampfschälchen — eine Zierde jeder Puppenstube — und 30 g einer rothen Flüssigkeit. Der Gebrauch der Vapo-cresolene erfolgt in der Weise, dass man mit Hülfe des beigegebenen Lämpchens 1—2 Theelöffel der rothen Flüssigkeit in dem betreffenden Krankenzimmer zum allmäligen Verdunsten bringt. Diese Flüssigkeit be-

Digitized by Google

steht aus nichts Anderem, als einer etwas unreinen Carbolsäure! (**116**, 1889. No. 12; **134**, 1889. p. 215.)

Wanzenäther. Unter diesem Namen wird der bei unvorsichtigem Umgehen höchst gefährliche Schwefelkohlenstoff verkauft. (**134**, 1889. p. 586.)

Wiener Schminkwasser ist nach A. Gawalowsky eine Mischung aus etwa 12 Th. Zinkoxyd, $1^1/_2$ Th. Wismuthoxychlorid und 90 Th. Wasser nebst etwas Glycerin und Rosenwasser. (durch **36**, 1889. p. 192.)

4. Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie von Gebrauchsgegenständen.

Allgemeines.

Die *Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel;* Vortrag von Ad. Jolles. (**130**, 1889. p. 11, 41.)

Die *Bedeutung der Lebensmittel-Verfälschung vom hygienischen Standpunkte;* Vortrag von Ad. Jolles. (**99**, 1889. p. 301, 323, 342.)

Ueber die *Verwendung der Borsäure zur Conservirung von Nahrungsmitteln* von J. Mattern. Verfasser hat gefunden, dass sowohl bei intravenöser Injection der Borsäure wie bei Einführung in den Magen oder unter die Haut Vergiftungserscheinungen auftreten, und kommt deshalb zu dem Schluss, dass es am besten wäre, die Borsäureconservirung für alle Getränke (Milch, Bier etc.) zu verbieten, zumal es einfachere Conservirungsmethoden giebt. Weniger bedenklich ist die Verwendung der Borsäure zur Conservirung von Fleisch oder Fleischwaaren, wenn schon es nothwendig ist, dass letztere nur mit der Aufschrift „Borsäure-Fleischconserve“ in den Handel gebracht werden dürfen. — Die auf Grund dieser Mittheilungen von der VII. Versammlung bayr. Vertreter der angewandten Chemie angenommene Resolution lautet: Die Verwendung der Borsäure und borsäurehaltigen Präparate zur Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln ist nach den gegenwärtigen Erfahrungen in sanitärer Hinsicht nicht ohne Bedenken. (Ber. d. VII. Vers. bayr. Vertr. d. ang. Ch. p. 36; **36**, 1889. p. 315; **19**, 1889. p. 658; **126**, 1889. p. 250.)

Zusatz von Glycerin zu Nahrungs- und Genussmitteln. Das Decanat der medicinischen Falcultät in Wien hat sich auf Veranlassung der Regierung gutachtlich darüber geäussert, „welche Quantitäten von Glycerinzusatz zu geistigen Getränken als gesundheitsschädlich zu betrachten seien“ und diese Frage dahin beantwortet, dass jeder künstliche Zusatz von Glycerin zu Nahrungs- und Genussmitteln und daher auch zu geistigen Getränken, Liqueuren, Extracten und Fruchtsäften vom gesundheitlichen Standpunkt aus als bedenklich erklärt werden muss und — dass es vorläufig nicht möglich ist, allgemein gültige Grenzzahlen darüber aufzustellen, welche Quantitäten von Glycerin in ge-

Digitized by Google

gohrenen Getränken als von Natur aus in ihnen enthalten oder als hinterher künstlich zugesetzt zu betrachten sind. Die Erwägungen, welche zu diesem Ausspruch führten, sind veröffentlicht in Veröffentl. d. Kais. Ges.-Amtes XIII p. 630; auch **36**, 1889. p. 701; **99**, 1889. p. 1040.

Ueber den *Gehalt der Conserven an schwefliger Säure* berichtete J. Brand. Derselbe macht darauf aufmerksam, dass schweflige Säure und deren Salze vielfach und zwar in enormen Mengen zum Conserviren von Gemüsen verwandt werden. Er fand in einer Probe conservirten Spargel 0,157 % schweflige Säure, in der Flüssigkeit, die den Spargel umgab, 0,195 % Schwefelsäure, letztere jedenfalls zum grössten Theil durch Oxydation der schwefligen Säure entstanden. In einer anderen Probe, die bei qualitativer Prüfung nur wenig schweflige Säure zeigte, fand er in der Flüssigkeit 0,341 % Schwefelsäure. Bei nur einigermassen reichlichem Genuss solcher Conserven werden demnach weit reichlichere Mengen schwefliger Säure dem Organismus zugeführt, als nach den jetzigen Erfahrungen gesundheitlich unbedenklich sind (s. auch unter Wein). (Bayr. Industr.- u. Gew.-Bl. 1889. p. 703; **36**, 1889. p. 741.)

Die *Ursache des moiréeartigen Beschlages in Gemüse und Conserven enthaltenden Weissblechbüchsen* hat H. Beckurts festgestellt. In Büchsen aus Weissblech, welche erst kurze Zeit eingemachte Spargeln enthielten, zeigte sich häufig an der Wandung und auf dem Boden ein moiréeartiger Beschlag, welcher aus Schwefelzinn bestand. (**36**, 1889. p. 562; **134**, 1889. p. 581; **133**, 1889. p. 620; **116**, 1889. p. 351.)

Ueber denselben Gegenstand liegen Mittheilungen von W. Reuss vor in **134**, 1889. p. 659, wonach der moiréeartige Beschlag nicht aus Schwefelzinn bestehe, sondern das sog. metallique moirée sei, veranlasst durch den Gehalt der Conserven an organischen Säuren. Durch Beckurts wird diese Annahme widerlegt, so dass über die Natur desselben kein Zweifel heute mehr besteht.

Einen *nicht unbeträchtlichen Zinngehalt in Gemüseconserven* haben H. Beckurts und P. Nehring nachgewiesen. Dieser Zinngehalt findet sich in höherem Maasse in den Spargeln selbst, weniger in der Brühe und rührt aus der Fähigkeit von Salzlösungen, Zinn aufzulösen, her. Versuche durch Kochen von metall. Zinn mit Salzlösungen von verschiedener Concentration zeigten, dass je nach dem grösseren Gehalte an Kochsalz auch die aufgelöste Menge Metall eine entsprechend grössere war. Es ergiebt sich hieraus für die Praxis die Nothwendigkeit, beim Einmachen der Conserven Salzlösungen zu vermeiden. Aber auch Conserven, die ohne Salz eingekocht, waren zinnhaltig, mithin wirken auch die in Spargeln selbst enthaltenen Salze auf Zinn lösend ein. Da nun nach Ungar und Bodländer die Zinnverbindungen, die von dem Verdauungsapparate aufgenommen werden, durchaus nicht ungiftig sind, sondern chronische Ver-

Digitized by Google

giftungen hervorrufen können, so wäre anzustreben, dass zum Einmachen von Conserven zinnhaltige Gefässe nicht verwendet werden dürfen. (**36**, 1889. p. 563; **134**, 1889. p. 581; **133**, 1889. p. 620.)

Ueber die *Angreifbarkeit der Nickelkochgeschirre* durch organische Säuren hat A. Rohde eine grosse Anzahl Versuche angestellt. Verfasser schliesst sich auf Grund derselben den Erfahrungen Geerkens, sowie Laborde's und Riche's an, dass der Gebrauch von Nickelkochgeschirren ungefährlich ist, vorausgesetzt, dass dieselben aus einer renommirten Fabrik bezogen worden sind, welche deren Güte garantirt. (**18**, IX, 331; **19**, 1889. p. 1047; **99**, 1889. p. 1042.)

Untersuchung emaillirter Kochgeschirre; von Posetto. (**130**, 1889. p. 226.)

Ueber die *toxischen Wirkungen des Zinns* mit besonderer Berücksichtigung der durch den Gebrauch *verzinnter Conservebüchsen* der Gesundheit drohenden Gefahren von E. Ungar und und G. Bodländer. Nachdem die Verfasser die Möglichkeit einer chronischen Zinnvergiftung auch durch Aufnahme des Zinns per os erwiesen hatten, glauben sie die Frage, ob durch den Genuss zinnhaltiger Conserven, abgesehen von einer etwaigen Localwirkung, eine Allgemeinintoxication, eine chronische Zinnvergiftung erfolgen könne, bejahen zu müssen. (**127**, II. p. 241; **19**, 1889. p. 130.)

Bierglasdeckel aus sog. amerikanischen Argentan fand H. Kaemmerer zusammengesetzt aus einer Legirung von Kupfer 59,23, Zink 23,31, Nickel 16,27, Kobalt 0,42, Eisen 0,28, Blei 0,30, Zinn 0,12, Antimon 0,02. Der Gebrauch dieser Deckel erscheint bedenklich. — Mayrhofer hat Zapfhahnen gefunden, die aus Zink und Blei bestanden, andere enthielten 70—68 % Blei. (durch **36**, 1889. p. 347.)

E. Léger macht auf die *Gefährlichkeit bleihaltiger Zinndeckel,* die als Verschluss von Steingutgefässen dienen, aufmerksam. Die Analyse der Legirung des Deckels ergab: 76,83 Blei, 22,41 Zinn. (**75**, 1889. T. 19. p. 376; **19**, 1889. p. 616; **130**, 1889. p. 146.)

Untersuchungen von verzinnten Eisenblechen auf Blei hat H. Beckurts angestellt. Bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wird in Folge der Gegenwart von Eisen das Zinn nicht ganz in Metazinnsäure verwandelt, sondern zum Theil in salpetersaures Zinn, aus dessen Lösung durch Schwefelsäure neben Blei der Rest des Zinns als Metazinnsäure niedergeschlagen wird. Es wird empfohlen, die verzinnten Eisenbleche mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Salzsäure zu behandeln, die erhaltene Lösung mit Bromwasser zu oxydiren und die Lösung in überschüssiges Schwefelnatrium zu giessen. Das erhaltene Schwefelzinn und Schwefelblei werden nach bekannter Methode unter Anwendung 5 %iger kalter Salzsäure getrennt. (**36**, 1889. p. 563; **134**, 1889. p. 581; **133**, 1889. p. 620.)

Digitized by Google

Ueber den *Nachweis von Chrom und Baryt in Nahrungsmitteln* s. p. 213.

Ueber die *quantitative Bestimmung von Arsen in Conditoreiwaaren und Gebrauchsgegenständen* s. p. 195.

Ueber den *Nachweis von Saccharin in Nahrungs- und Genussmitteln* (Wein, Bier u. dergl.) s. p. 335.

Zum *Nachweis von Cochenille in Nahrungsmitteln* nach Lagorge siehe Jahresber. 1888. p. 541; auch **19**, 1889. p. 94; **36**, 1889. p. 170; **101**, 1889. p. 46.

Ueber die *Zusammensetzung der Sojasauce* berichtet A. Stift. Derselbe fand: 34,52 Trockensubstanz, 11,18 organ. Substanzen, 23,34 Asche. Unter den organ. Substanzen befinden sich 0,31 Fett, 4,5 % Proteïn (davon lösliches Eiweiss 2,08, unlösl. Eiweiss 0,09, Pepton 0,96 %). In 100 Theilen der Asche sind enthalten; Kochsalz 2,20 %, Kali 7,0 %, Phosphorsäure 0,73 %, Schwefelsäure 2,80 %. Stift glaubt, dass die Sojabohne auch in unseren Gegenden angebaut werden kann. (**130**, 1889. p. 33; **36**, 1889. p. 330.)

Die Sojasauce wird in Japan wie folgt bereitet: Enthülste Sojabohnen und Gerste mit den Schalen werden jedes für sich geröstet und dann zusammen in kaltem Wasser, dem reichlich Salz zugesetzt ist, längere Zeit eingeweicht. Nach einer gewissen Frist wird ein Malzauszug und endlich eine besondere Sorte Hefe zugesetzt, wodurch eine sehr langsame Gährung verursacht wird, die angeblich ohne Bildung von Kohlensäure und Alhohol verlaufen soll. Bei der besten Sorte Soja soll dieser Process drei Jahre dauern. (durch **36**, 1889. p. 44.)

Japanische Shoya enthält nach J. Tahara und M. Kitao in 100 cc:

Trockenrückstand	29,24—36,71
Stickstoff	0,86— 1,33
Glykose	1,28— 3,80
Dextrin	0,69— 1,30
Säure (als Essigsäure berechnet)	0,30— 0,72
Asche	14,88—19,45

(**96**, 1889. p. 159.)

Nach A. Belohubek hatte Soya, aus Sojabohnen hergestellt, die folgende Zusammensetzung:

Eiweissstoffe	1,058 %
Peptone	3,115 „
Andere stickstoffhaltige org. Verbindungen	3,035 „
Rohfett	0,609 „
Zucker	2,467 „
Dextrin	4,966 „
Aethylalkohol	1,602 „
Flüchtige Säuren (ber. als Essigsäure)	0,110 „
Nicht flüchtige Säuren (ber. als Milchsäure)	0,655 „
Asche	16,263 „
Wasser	66,162 „

(Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1889. p. 433).

Digitized by Google

Bei der *Untersuchung von Essiggurken*, nach deren Genuss ein Kind erkrankt war, fand M. Wesener einen Gehalt von 0,0036 % CuO, auf Trockensubstanz berechnet 0,058 %. Die Gurken besassen eine unnatürliche hellgrüne Farbe, wie auch eine andere im Handel befindliche Sorte, in der gleichfalls deutliche Spuren von Kupfer nachgewiesen wurden. (**126**, 1889, p. 121; **19**, 1889. p. 329.)

Eine *Kupfervergiftung durch den Genuss grüner Bohnen* will Raynaud beobachtet haben. Die betreffenden Pflanzen waren zwischen Rebstöcken gezogen worden, welche zur Beseitigung einer Pilzerkrankung wiederholt mit einer Kupferlösung begossen worden waren. Der Versuch lehrte, dass selbst wiederholte Waschungen mit Wasser nicht im Stande waren, den starken Kupfergehalt dieser Hülsenfrüchte genügend zu beseitigen. (**75**, 1888. T. 18. p. 505.)

Zinkhaltige Apfelschnitte. In dem Untersuchungsamt für die Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel sind 30 Proben von amerikanischen getrockneten Apfelschnitten zinkhaltig befunden worden, und zwar berechnet sich der Gehalt auf 0,02 bis 0,43 % wasserfreien apfelsauren Zinkoxyds. (durch **36**, 1889. p. 695.)

Jones hat verschiedene *Frucht-Gelées* des Handels untersucht, von diesen war allein das Weintrauben-Gelée echt. Die meisten Gelées waren künstlich gefärbt. Jones stellte fest, dass einige aus getrockneten Früchten hergestellt waren und zur Herstellung der frischen Früchten entsprechenden Farbe gefärbt waren. Glycerin fand Jones nicht. (**6**, 1889. No. 1; **19**, 1889. p. 420.)

Zur *Prüfung des sog. rheinischen Obstkrautes* (Aepfel- bezw. Birnen-Gelée) auf Rübenkraut (gewonnen durch Eindampfen des Auszuges von Zuckerrüben) giebt A. Stutzer zwei Methoden an, welche auf dem verschiedenen Drehungsvermögen des Obstkrautes und Rübenkrautes und auf dem verschiedenen Stickstoffgehalt beruhen. Nach Angabe des Verfassers werden 100 g Obstkraut in einem Becherglase abgewogen, in wenig heissem Wasser gelöst, und diese Lösung auf 250 cc verdünnt, 200 cc dieser Lösung werden mit einer annähernd gleichen Menge Knochenkohle längere Zeit stehen gelassen, filtrirt und vom Filtrate 100 cc mit 10 cc Bleiessig versetzt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird im 220 mm-Rohr im Wild'schen Polaristrobometer polarisirt, wobei der Drehungswinkel schwankte von —5° 10′ bis 10° beim Obstkraut, von + 6 bis 9° beim Rübenkraut. Verfasser nimmt als unterste Grenzzahl für Obstkraut —5°, für Rübenkraut + 5° an. Der nach der Kjeldahl'schen Methode gefundene Stickstoffgehalt schwankte bei Obstkraut zwischen 0,06 bis 0,16 %, bei Rübenkraut zwischen 0,49 bis 0,65 %. Die Grenzzahl liegt beim Obstkraut unter 0,25 %, beim Rübenkraut über 0,4 % Stickstoff. (**126**, 1888. p. 700; **19**, 1889. p. 279.)

Auch nach J. König und M. Wesener unterscheiden sich *Obst- und Rübenkraut* namentlich durch das optische Verhalten. In einer Verdünnung 1 : 10 dreht die Lösung im Halbschattenapparat

Digitized by Google

bei Obstkraut mindestens 4° nach links, bei Rübenkraut mindestens 5° nach rechts. Obstkraut enthält ca. 50 % Dextrose, Rübenkraut höchstens 23 %; Obstkraut enthält höchstens 0,25 % Stickstoff, Rübenkraut mindestens 0,5 %. (**125**, 1889. p. 404.)

Milch.

Ueber den *gegenwärtigen Stand unserer Kenntniss der Molkereiproducte* in Bezug auf ihre Zusammensetzung, Verfälschungen und den Nachweis der letzteren; Vortrag von Ad. Jolles. (**130**, 1889. p. 125, 149, 169, 189.)

Die *Salze der Milch und ihre Beziehungen zum Verhalten des Caseïus* von Fr. Soeldner. (**130**, 1889. p. 65.)

Ein *Verfahren zur Milchanalyse*, welches B. F. Davenport bereits früher mittheilte, veröffentlichte derselbe nochmals in **130**, 1889. p. 205.

Folgende für *reine Milch* in den verschiedenen Ländern festgestellten Zahlen giebt Lynch:

	Frankreich:	England:	New-York:	New-Jersey:	Massachussets:
Fett	2,70	2,50	3,00	3,00	3,66
Andere feste Stoffe	8,80	9,00	9,00	9,00	9,35
Total	11,50	11,50	12,00	12,00	13,00

Während des Winters 1887/88 untersuchte Lynch verschiedene auf den Markt von Philadelphia kommende Milchsorten mit folgenden Resultaten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Fett	5,21	3,63	2,61	2,70	3,51	2,65	5,04	3,75
Andere feste Stoffe	15,60	9,26	9,01	9,22	9,08	9,18	10,46	9,21
Total	20,81	12,89	11,62	11,92	12,59	11,83	15,50	12,96

(**6**, 1889. No. 1.)

Pariser Marktmilch soll mindestens 2,7 % Fett und 11,5 % Trockensubstanz haben. (**96**, 1889. p. 139.)

Zusammensetzung der Milch von der Molkereigenossenschaft zu Arnheim (Holland) von G. H. Beer. Unter 400 Analysen ergaben sich folgende Grenzwerthe: Dichte 1,0311—1,0329; Trockensubstanz 11,61—13,03; Fett 2,8—3,36. (**130**, 1889. p. 211.)

J. N. Zeitler führt die Analysen von 57 urkundlich abgemolkenen Milchproben an, welche im Wesentlichen nach denselben Methoden im Cannstatter Untersuchungsamt untersucht wurden, wie Klinger sie im Stuttgarter Untersuchungsamt anwendet. Als Grenzwerthe wurden folgende Zahlen gefunden: Spec. Gewicht der ganzen Milch 1,0275—1,034; spec. Gewicht

Digitized by Google

der entrahmten Milch 1,0293—1,0358; Fett durch Ausschütteln 2,42—4,97 %; Trockensubstanz 10,52—13,98 %; Asche in 100 cc Milch 567—760 mg; Phosphorsäure in 100 cc Milch 152—245 mg. Die Niedrigstwerthe liegen bei den meisten Zahlen niedriger als die von Klinger ermittelten. So fand letzterer unter 89 Stallproben 11,6 % als niedrigsten Trockensubstanzgehalt, während Verfasser unter 57 Proben 13 fand, welche weniger als 11,6 % enthielten. In Cannstatt wird im Allgemeinen Milch beanstandet, welche weniger als 29° wiegt, blau aussieht und sonstige verdächtige Merkmale zeigt. Doch werden auch ab und an von Milch, welche normal wiegt und nicht besonders auffallend aussieht, Proben entnommen, um die Händler, welche durch Zusatz von Wasser, von Wasser und abgerahmter Milch u. s. w. auf 29° stellen, abzuschrecken. (**126**, 1889. p. 13; **19**, 1889. p. 328.)

Bei der Analyse des *Colostrums* einer 8jährigen Kuh, sofort nach dem Kalben entnommen, fand C. Kornauth 72,2 Wasser, 27,8 Trockensubstanz, 11,99 Albumin, 4,67 Caseïn, 5,02 Fett, 4,18 Zucker, 1,94 Asche (darin 33,92 % Phosphorsäure). Darnach sind Trockensubstanz und darin namentlich Albumin und Asche stark vermehrt, während die anderen Stoffe der Trockensubstanz entgegen jenen normaler Milch stark zurücktreten. (**130**, 1889. p. 5.)

Die *Borsäure* ist kein normaler Bestandtheil der Milch, wie H. Eckenroth bei diesbezüglichen Untersuchungen gefunden hat*). (**134**, 1889. p. 122.)

Ueber den *Nachweis von Borsäure in der Milch* nach M. Kretschmer s. Jahresber. 1887. p. 525; auch **36**, 1889. p. 525.

Als *Conservirungsmittel für Milchproben* eignet sich nach Richmond Fluorwasserstoffsäure; frische Milch wird durch 0,5 % der käuflichen Säure vollkommen conservirt. Das Caseïn coagulirt durch Zusatz der Säure, lässt sich aber durch kräftiges Schütteln wieder höchst fein vertheilen. Wegen der geringen Menge der zugesetzten Säure ist eine Correctur nicht anzubringen. Ist die Milch schon in Zersetzung begriffen, so ist der Zusatz der Säure von geringem Werthe. (Analyst 1889. p. 2; **36**, 1989. p. 122.)

Zur *Bestimmung des Fettgehalts der Milch mittelst des Heeren'schen Pioskops* von Kowalkowsky. Die angestellten Untersuchungen sprechen nicht zu Gunsten dieses Instruments. (durch **51**, 1889. p. 127.)

Eine *volumetrische Methode zur Milchfettbestimmung* empfiehlt G. E. Patrick. Alle festen Bestandtheile der Milch mit Ausnahme des Fettes werden in Lösung gebracht und das Fett bei einer bestimmten Temperatur in einer engen kalibrirten Röhre gemessen. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch von starker

*) Bekanntlich haben P. Soltsien sowie G. Baumert (s. Jahresber. 1888. p. 511) Borsäure in der Weinasche gefunden.

Digitized by Google

Essigsäure (über 80 %), Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure benutzt und zwar im Verhältniss von 9, 5 und 2 Volumina. Man kann zur Ausführung der Bestimmung 10,8 cc Milch und 15 cc Lösungsmittel benutzen. Die Bestimmung geschieht in einem 30 cm langen Rohre von 17 mm Durchmesser, während es 7 bis 8 cm von der Mitte zu einer dickwandigen Röhre von 5 mm Oeffnung zugeschnürt ist. Der tiefere Theil der Röhre fasst 21 bis 22 cc und reicht die Flüssigkeit 2 cm bis in den engeren Theil. Letzterer ist in Theile von 0,025 cc Inhalt getheilt und wird die Flüssigkeit durch eine mit einer Gummikappe verschlossene Oeffnung abgezogen, so dass das Fett in der engen Röhre zurückbleibt. Wenn 10 cc Milch angewandt wurden, so bedeutet bei 60° C. einer der Theilstriche 0,2 % Fett, wenn man die mittleren Dichtigkeiten von Fett und Milch annimmt. In den unteren Theil des Apparates sind zwei durch einen Platindraht verbundene Bimsteinstücke eingefügt. Man pipettirt die Milch in den Apparat, erwärmt auf dem Sandbade und schüttelt. Wenn die Fettschicht völlig durchsichtig ist, bringt man die Röhre 10 Minuten lang in Wasser von 60°. Da das Fett den Wänden anhängt, corrigirt man das Resultat —0,05 bis 0,2 %. Genauer ist es, wenn man mit Aether ausschüttelt und den Aether vertreibt. Die Resultate sind ebenso genau wie nach dem Adams-Thompson-Verfahren. Man kann bei einiger Uebung in 1½ Stunden 3—4 Bestimmungen machen. (**37**, 1889. p. 5; **99**, 1889. p. 733; **130**, 1889. p. 211.)

Eine *neue volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettes in der Milch* nach Charles Parsons beruht auf der Verseifung mit Natronlauge, Ausschüttelung mit Gasolin unter Zusatz von etwas Seifenspiritus, Abheben eines Theils der Fett-Gasolinlösung, Verdunsten derselben und Abmessen des Fettes in genau calibrirten Gläschen. Eine Tabelle ist beigegeben, aus welcher man nach den gefundenen Zehntel-Cubikcentimetern die Procente Fett in der Milch ablesen kann. (Analyst. 1889. Okt.; **36**, 1889. p. 740.)

Zur *schnellen Bestimmung des Milchfettes* empfiehlt A. W. Stokes folgendes Verfahren: In besondere graduirte Röhren von 50 cc Inhalt werden 10 cc Milch gebracht, und wenn die Milch frisch ist, Salzsäure direct bis zur 20cc-Marke hinzugefügt. Ist die Milch bereits sauer, so werden 10 g Milch mit Salzsäure gewaschen, bis zu 20 cc aufgefüllt, worauf man unter Umschütteln kocht, bis die Mischung braun wird. Nach 3 Minuten Abkühlen wird die Farbe ohne weiteres Erhitzen braun und füllt man mit Aether bis zu 50 cc auf. Nachdem die Röhre verkorkt ist, schüttelt man ½ Minute, lässt 5 Minuten lang absetzen und pipettirt 20 cc der ätherischen Lösung in ein tarirtes Gefäss. Nach dem Verdunsten des Aethers wird der getrocknete Rückstand gewogen. Man liest die in der Röhre zurückgebliebenen Cubikcentimeter der ätherischen Lösung ab, was mitunter seine Schwierigkeiten hat, und berechnet nun aus der ganzen Menge

Digitized by Google

der ursprünglichen ätherischen Lösung den Procentgehalt des Fettes in 100 cc Milch. Durch Division dieses Werthes, durch das spec. Gew. der Milch, wird der (Gewichts)-Procentgehalt der Milch gefunden. Das Kochen der Milch mit Salzsäure hat den Zweck, das Caseïn, welches zweifellos Fett zurückhält, zu zerstören. Die mitgetheilten analytischen Zahlen sind recht genau. (**37**, 1889. p. 214; **99**, 1889. p. 1021.)

Eine kurze Besprechung fast aller gebräuchlichen Methoden zur *Fettbestimmung in der Milch* mit einigen auf die Brauchbarkeit derselben bezüglichen Bemerkungen veröffentlicht P. Vieth, jedoch ohne wesentlich Neues zu bringen. (d. **36**, 1889. p. 434.)

Eine ausführliche Aufzählung und vergleichende Betrachtung einer grossen Anzahl von Fettbestimmungsmethoden mit besonderer Berücksichtigung der gewichtsanalytischen wurde veröffentlicht in Analyst. 1889. p. 121.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes von Th. Dietrich. Derselbe giebt eine genaue Beschreibung des an der landwirthschaftlichen Versuchsstation Marburg gebräuchlichen gewichtsanalytischen Verfahrens. Die Milch wird auf Watte eingetrocknet und im Soxhlet'schen Apparate extrahirt. Watte wie Papier sind nie absolut fettfrei zu erlangen, der Fettgehalt wird daher von beiden bestimmt und der einmal ermittelte Fehler, welcher bei den dort verwendeten Materialien 0,05 % beträgt, abgezogen. (**126**, 1889. p. 413; **36**, 1889. p. 679; **133**, 1889. p. 525; **99**, 1889. p. 819.)

Zur *Bestimmung des Fettgehalts in der Milch* empfiehlt H. Meyer folgendes Verfahren: 20 cc der zu untersuchenden Milch werden mit gesiebtem ausgeglühten Sand auf einem Wasserbad unter anhaltendem Umrühren eingetrocknet; die erhaltene zusammenhängende Masse giebt nach fortgesetztem Trocknen bis zum constanten Gewicht die gesammten festen Bestandtheile durch Wägung. Diese Masse wird nun vollständig mit Hülfe eines Stückes Glanzpapieres in einen tarirten Kolben gebracht, 100 cc Aether zugefügt und gewogen (Gewicht a); der Kolben wird geschlossen durch einen damit in Verbindung gebrachten senkrecht stehenden Kühler und der Aether im mässig warmen Wasserbad 20 Minuten im Kochen erhalten. Nach vollständigem Abkühlen bringt man durch erneuerten Zusatz von Aether den Kolben auf sein ursprüngliches Gewicht (a), verschliesst denselben gut und schüttelt. Nachdem der Inhalt hierauf zur Ruhe gekommen, pipettirt man 25 cc des Aethers ab, dieser wird in einem tarirten Kölbchen langsam verdampft und der Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Letzteres giebt das Gewicht des Fettes in 5 cc Milch. Die Methode ergab bei der Vergleichung mit Bestimmungen mittelst des Soxhlet'schen Apparats gleichlautende Zahlen. (**51**, 1889. p. 184.)

Zur *Bestimmung des Fettgehalts in geronnener Milch* wird dieselbe nach M. Kühn zunächst mit 40%iger Kalilauge verflüssigt, jedoch darf die Milch nur schwach alkalisch reagiren.

Digitized by Google

Die Caseïnklümpchen werden am besten zur Lösung gebracht, indem man die Milch durch ein blechernes Theesieb rührt. Zum Aussaugen der Milch behufs Eindampfung dient ein Gemisch aus 25 g gebranntem Gyps, 4 g praec. kohlensaurem Kalk und 2 g saurem schwefelsauren Kalium, in einer Reibschale auf's innigste gemengt. 10 g Milch wägt man nun schnell in einem bedeckten Mensurgläschen ab, giesst dieselbe über das Gypspulver und wägt das Gläschen zurück. Hierauf dampft man auf dem Wasserbade ein, zerdrückt die Klümpchen möglichst fein mit einem Glasspatel, zerreibt das trockene Pulver ganz fein in einer Reibschale, füllt dasselbe in eine mit Alkohol und Aether extrahirte Papierhülse und extrahirt 3—4 Stdn. im Soxhlet'schen Apparat. Ist das erhaltene Extract nicht ganz klar, so muss dasselbe filtrirt werden; der Aether wird dann abdestillirt und das Fett 1—2 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Die nur 2—4 mg betragende Gypsmenge, welche durch den Aether extrahirt wird, hat Verf. vom gefundenen Fettgehalt nicht abgezogen, da er fast ebensoviel Extract vom gewaschenen und geglühten Sande erhielt. Bei der Berechnung muss selbstverständlich die durch den Zusatz der Kalilauge entstehende Verdünnung der Milch berücksichtigt werden. (Milchzeitung 1889. p. 561; **38**, 1889. Rep. p. 228; **133**, 1889. p. 556.)

Nach J. Klein ist das Soxhlet'sche Verfahren zur *Fettbestimmung in der Milch* revisionsbedürftig. (Milchzeitg. 1889. p. 904.)

Nach M. Kühn stimmen dagen die nach dem Soxhlet'schen Verfahren gewonnenen Resultate mit den durch die Gewichtsanalyse erhaltenen gut überein. (Milchzeitung 1889. p. 602.)

Fettbestimmungen in Buttermilch nach der Soxhlet'schen aräometrischen Methode hat Sebelien ausgeführt. Wenn auch die Uebereinstimmung zwischen Soxhlet und der Gewichtsanalyse oft ganz zufriedenstellend war, so fanden sich doch andererseits ziemlich bedeutende Abweichungen; am grössten sind dieselben bei angesäuerter Buttermilch. Abgesehen von einem abnormen Fall, wo die Bestimmung nach Soxhlet 0,3 % zu niedrig war, findet man unter 18 Beispielen 3 solche, wo der Fehler der Bestimmung nach Soxhlet grösser als 0,1 %, 15, wo derselbe kleiner als 0,1 % ist. Unter den 12 Untersuchungen von süsser Buttermilch findet sich eine Bestimmung mit einer Abweichung von 0,2, eine mit einem Fehler von 0,1—0,2 (zu hoch für Soxhlet), für die übrigen 10 ist der Fehler kleiner als 0,1 %. (durch **130**, 1889. p. 65.)

Nachweis und Bestimmung von Natriumbicarbonat in der Milch von L. Padé. Ein Zusatz von Natriumbicarbonat zur Milch findet aus bekannten Gründen häufig statt, ein Verfahren zur genauen Bestimmung des Natriumbicarbonatgehalts in der Milch ist daher nicht ohne Interesse. Die Bestimmung der Alkalinität der Asche liefert keine brauchbaren Resultate; eine Milch, der pro Liter 1,0 Natriumbicarbonat zugesetzt worden war, liefert

Digitized by Google

eine Asche, deren lösliche Bestandtheile eine Alkalinität aufweisen, die, auf $NaHCO_3$ berechnet, nur noch einem Gehalt von 0,34 bis 0,40 dieses Salzes entspricht. Während der Einäscherung verwandeln sich zwei Drittel des Carbonats in Natriumphosphat und Calciumcarbonat, indem dasselbe auf den Calciumphosphatgehalt der Milch einwirkt. Zur genauen Bestimmung des Natriumbicarbonatgehalts der Milch empfiehlt Verfasser die Bestimmung der Alkalinität der Asche und deren Gehalt an Phosphorsäure nach folgender Methode: 25 cc Milch werden eingeäschert und die Alkalinität der Asche mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure ermittelt; die hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 0,0084 multiplicirt, ergeben die nicht in Natriumphosphat umgesetzte Natriumbicarbonatmenge für 25 cc Milch; oder wenn man gleich mit 0,0336 multiplicirt, für 100 cc Milch. Dieser neutralen Lösung werden dann ca. 2 cc einer schwach essigsauren Natriumacetatlösung (10 : 100) zugesetzt und darin mit einer volumetrischen Uranylacetatlösung die Phosphorsäure bestimmt. Die Uranlösung ist so eingestellt, dass, bei Verwendung von 25 cc Milch zur Operation, 1 cc einem Gehalt von 1 cg $NaHCO_3$ in 100 cc Milch entspricht. Als Indicator dient entweder gelbes Blutlaugensalz oder Cochenilletinctur. Durch Addition der bei den für 100 cc Milch gefundenen Natriumbicarbonatmengen erhält man dann die Gesammtmenge $NaHCO_3$ für 100 cc Milch. Versuche mit einem bekannten Zusatz von $NaHCO_3$ ergaben nach dieser Methode als grösste Abweichung 0,008 Natriumbicarbonat auf 100 cc Milch. (**75**, 1889. 251; **43**, 109. 154.)

Bezüglich der *Prüfung der Milch auf Salpetersäure mittelst der Diphenylaminreaction* nahm die 7. Vers. d. freien Vereinigung bayr. Vertreter der angew. Chemie auf Vortrag von Möslinger folgenden Beschluss an: „Der Nachweis der Salpetersäure mittelst Diphenylamin nach der Methode von Soxhlet im Serum giebt einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob eine Fälschung von Milch durch Zusatz von Wasser stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Fälschung nicht ausschliesslich auf den Nachweis der Salpetersäure basirt werden, es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Wässerung der Milch mit Sicherheit behaupten zu können". — Die Prüfung der Milch auf Salpetersäure nach der Methode Soxhlet hat nunmehr folgende Form angenommen: 1) 100 cc Milch werden unter Zusatz von 1,5 cc 20 %iger Chlorcalciumlösung aufgekocht und filtrirt. 2) 20 mg Diphenylamin werden in 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 3 Vol. Wasser) gelöst und diese Lösung zu 100 cc mit reiner, concentrirter Schwefelsäure aufgefüllt. 3) 2 cc der Diphenylaminlösung (2) werden in ein kleines, weisses Porzellanschälchen gebracht. Alsdann lässt man von Filtrat (1) einen halben Cubikcentimeter tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze ohne zu mischen zwei bis drei Minuten ruhig stehen. Erst dann führe man Anfangs ganz gelinde Schwenkungen der Schaale aus, überlasse wieder einige Zeit

Digitized by Google

sich selbst u. s. f. bis die bei Vorhandensein von Salpetersäure zunächst auftretenden, mehr oder weniger intensiv blauen Streifen sich verbreitert haben und schliesslich die ganze Flüssigkeit gleichmässig mehr oder weniger intensiv blau gefärbt erscheinen lassen. (d. **134**, 1889. p. 246; **124**, 1889. p. 251; **36**, 1889. p. 297.)

Ueber *Kuhmilch und die durch dieselbe drohenden Gefahren* berichtete A. Gibson. Derselbe fand gelegentlich einer Typhusepidemie, dass gerade in jenen Familien der Typhus auftrete, welche von einer bestimmten Milchwirthschaft die Milch bezogen. Aber hier wurde die Milch mit der grössten Reinlichkeit behandelt; auch das Futter konnte keine Ursache der Infection sein; endlich stellte sich heraus, dass die Weide der Kühe von einem stagnirenden Wasser — früheren Flussbette — begrenzt war und dass eben dieses Wasser — welches nach der vom Vortragenden vorgenommenen Untersuchung 0,087 Theile freies Ammoniak, 0,136 albuminoïdes Ammoniak und 68 Theile organische Stoffe in 100000 Theilen enthielt, von den Kühen viel genommen wurde. Gibson hält es für zweifellos, dass dieses Wasser im Organismus der Kühe eine für dieselben nicht schädliche Krankkeit hervorrief, welche, durch Vermittelung der Milch auf den menschlichen Organismus übertragen, ebenda die typhoïden Erscheinungen hervorrief. Diese Theorie wurde — wie Gibson zum Schlusse mittheilt — inzwischen bestätigt durch einen in der British Medical Association von Brown gehaltenen Vortrag, nach welchem in Carlisle ebenfalls durch die Milch von Kühen, die, wie sich herausstellte, an einem in den Symptomen dem Typhus ähnlichen Fieber erkrankt waren, eine Typhusepidemie veranlasst wurde. (**91**, 1889. No. 967; **19**, 1889. p. 236.)

Nach G. Schneidemühl soll Milch nur gekocht genossen werden. (Milchztg. 1889. 841.)

Ueber die *Verdaulichkeit gekochter Milch* hat R. W. Raudnitz Versuche angestellt und dabei gefunden, dass der Stickstoff der gekochten Milch in allen Fällen etwas weniger ausgenutzt werde wie bei roher Milch, während bezüglich der Ausnutzung des Fettes ein Unterschied nicht nachgewiesen war. Die Vermuthung, dass aus gekochter Milch weniger Kalk als aus roher Milch aufgesaugt werden würde, wurde durch die Versuche des Verfassers nicht bestätigt. (Zeitschr. f. Physiol. 14. S. 7; **19**, 1889. p. 1140.)

Ueber *keimfreie Milch* und deren Verwendung zur Kinderernährung; von Eisenberg. Derselbe benutzt eine höchst einfache Vorrichtung nach dem Princip von Soxhlet. Die Milch wird in entsprechender Verdünnung nach Zuckerzusatz in flachen Flaschen, welche Cubikcentimetereintheilung tragen und mit einem Pfropf entfetteter Watte geschlossen werden, in einer verzinnten Wanne mit Drahtnetzeinsatz in Wasser 30 Minuten gekocht. Dann werden die Flaschen mit der Milch aufbewahrt, indem der Wattepfropf unberührt bleibt; die Milch hält sich auf diese Weise wochenlang, ohne zu gerinnen. (Wien. med. Bl. 1889. p. 55; **36**, 1889. p. 170.)

Digitized by Google

Das für den Hausgebrauch bestimmte Soxhlet'sche Verfahren hat Escherich in folgender Weise abgeändert: Die Milchfläschchen haben eine ovale Form, damit sie besser liegen bleiben, und tragen auf der einen Seite eine doppelte Graduirung, welche einerseits die Maasse in Cubikcentimetern anzeigt und andererseits die Quantitäten angiebt, welche einem Kinde von einem gewissen Alter dargereicht werden dürfen. Es ist von einem grossen Werthe, die Concentration der Nahrung dem Alter eines Kindes anzupassen, und deshalb wird den Kindern in den ersten Monaten nur verdünnte Milch gereicht. Als Zusatzflüssigkeit, mit welcher die Milch während der ersten Lebensmonate verdünnt werden muss, kann man abgekochtes Wasser mit oder ohne Zuckerzusatz (4 g auf je 100 cc Wasser) oder zweckmässiger Abkochungen von Rollgerste oder Haferkörnern (nicht Mehlen) verwenden. 2 gehäufte Kaffeelöffel voll werden mit $^1/_2$ Liter Wasser durch $^1/_2$ Stunde oder länger gekocht und dann durch Leinwand geseiht. Bei Neigung zu harten, seltenen Stühlen empfiehlt sich der Zusatz von Malzextract (von Liebe oder Loeflund's Kindernahrung 1 Kaffeelöffel auf je 100 cc Wasser), bei Neigung zu Durchfällen Nussblätterthee oder Eichelkaffee. Die Zusatzflüssigkeit muss jeden Tag frisch, womöglich kurz vor Vornahme der Mischung hergestellt werden. Den Verschluss der Flaschen ändert Escherich dahin ab, nach Art der Tropfgläser Flaschen mit einer am Halse befindlichen kleinen seitlichen Oeffnung zu benutzen, in welche ein schräg abgeschnittener Gummistopfen so gesteckt wird, dass während des Sterilisirens die Oeffnung frei ist; nach Beendigung des Sterilisirens wird der Stopfen gedreht und dadurch die Flasche luftdicht verschlossen. (**119**, 1889. No. 13 u. 14; **134**, 1889. p. 746.)

Ueber eine *weitere Abänderung des Soxhlet'schen Milchkochapparats* siehe p. 167; auch **36**, 1889. p. 506.

Von dem Stadtrath zu Leipzig wurden die Apotheker dortselbst unter eingehender Begründung aufgefordert, die Bereitung *keimfreier Milch* nach Soxhlet und der verschiedenen Mischungen von Milch mit Wasser bezw. Malzextract u. s. w. zu übernehmen. In welcher Weise die Kinder in dem verschiedenen Alter und in den verschiedenen Zeiträumen zu ernähren sind, geht aus der folgenden, von Escherich (s. oben) aufgestellten Tabelle hervor:

für Kinder	Kuhmilch cc	Wasser cc	Malzextract				cc	
im 1. Lebensmonat	350	+250	+3$^1/_2$	Kaffeelöffel	in 8	Fläschchen	zu 75	Inhalt,
„ 2. „	450	+400	+4$^1/_2$	„	„ 7	„	„ 128	„
„ 3. „	550	+400	+5$^1/_2$	„	„ 7	„	„ 136	„
„ 4. „	650	+350	+5	„	„ 7	„	„ 143	„
„ 5. „	750	+250	+4	„	„ 6	„	„ 166	„
„ 6. u. 7. „	850	+150	+4	„	„ 6	„	„ 166	„
vom 8. „	an 1000 reine Kuhmilch				„ 6	„	„ 166	„

Als empfehlenswerth wird es ferner bezeichnet, um den in den obigen Mischungen noch nicht genügenden Fettgehalt zu erhöhen, für je 100 cc Wasser 1 Kaffeelöffel der Lahmann'schen

Digitized by Google

Conserve (sogen. vegetabilischen Milch) zuzusetzen. (36, 1889. p. 481 u. 558.)

Der *Soxhlet'sche Apparat zur Sterilisirung der Milch* besteht aus folgenden Gegenständen: 1 blecherner Kochtopf, Flaschenständer, 6 starke Milchflaschen, 6 Gummistöpsel, 6 Glasstäbe, 3 Gummisauger, 1 Saugerbürste, 1 Flaschenbürste. 1 grosse Milchflasche mit Patentverschluss zu 1 Liter Inhalt, zum Abholen der Milch aus der Molkerei, sowie Stahl oder Porzellanschrot zum Reinigen der Milchflaschen sind dazu empfehlenswerth und besonders zu beziehen. — Zur Ausführung des Soxhlet'schen Verfahrens ist Folgendes zu beachten: Die gute, nicht abgerahmte Kuhmilch, am besten Mischmilch von mehreren Kühen, die man allein für die Kinderernährung verwenden soll, sterilisirt man möglichst bald nach Empfang. Keinesfalls lasse man die Milch offen herum stehen, sondern bewahre kurze Frist die Milch in einer sauber gehaltenen grossen Milchflasche mit mechanischem Verschluss auf, damit sich die beim Durchseihen nicht zurückgehaltenen Fremdkörper gehörig absetzen und nicht mit in die Sterilisirungsflaschen gerathen. Für die Sterilisirung füllt man die Milchflaschen soweit, dass eine Breite von etwa drei Fingern bis zur Mündung frei bleibt. Etwaige Zusätze von Haferschleim, abgekochtem Wasser, Zucker, Pankreaspastillen etc. setzt man vor der Sterilisirung zur Milch. Nachdem die Fläschchen gefüllt sind, drücke man die Gummistöpsel ohne Glasstab fest in die Flaschen. Danach setzt man die Flaschen in den Flaschenständer und mit letzterem in den Kochtopf; alsdann füllt man den Topf soweit mit kaltem Wasser, dass das Wasser bis an die Milch in den Flaschen reicht. Nunmehr setzt man den Topf an das Feuer; sobald das Wasser kocht, nimmt man ihn wieder vom Feuer und führt die angefeuchteten Glasstäbe durch die Löcher der Gummistöpsel. Dadurch erzielt man dann den luftdichten Abschluss und verhütet Explosionen beim Kochen. Nun setzt man den Topf wieder an das Feuer und hält ihn gegen 40 Minuten im flotten Kochen. Alsdann hebt man den Einsatz mit den Flaschen aus dem kochenden Wasser heraus und lässt die Milch erkalten, um sie bis auf Weiteres an einem kühlen Orte bis zum Gebrauch aufzubewahren. Die so behandelte Milch hält sich kühl gestellt gegen 5 Wochen, ohne sauer zu werden. Beim Gebrauch nimmt man eine der kalt aufbewahrten Flaschen mit sterilisirter Milch und stellt sie in Wasser, das so heiss ist, dass man die Hand kaum hineinhalten kann, nimmt die Milchflasche, nachdem sie gut warm geworden, ein paarmal heraus und schüttelt sie tüchtig. In 10 Minuten hat die Milch etwa die Wärme des menschlichen Körpers angenommen. Alsdann öffnet man die Flasche durch Herausnahme des Gummistöpsels mit Glasstab, zieht schnell das Säugehütchen über, das in abgekochtem Wasser vorher gespült und ausgebürstet ist, und reicht nun die Milch dem Kinde. Die Milch darf in gar keine Berührung mit der Luft kommen, weil sofort wieder Keime und Sporen hineingerathen würden. Selbst-

Digitized by Google

redend darf man deshalb weder die Milch kosten, noch die halbgeleerte Flasche nochmals reichen. Die Flaschen reinigt man sofort nach Gebrauch mit Porzellanschrot und Bürste und stellt sie umgekehrt in den Flaschenständer, nachdem sie ausgelaufen sind. Der Flaschenständer ist nach Herausnahme aus dem Wasser sofort sauber abzureiben. Saugeschläuche mit Glasröhren sind trotz aller Sorgfalt schwer zu reinigen, so dass die leicht und gründlich zu reinigenden Saughütchen vorzuziehen sind. Jedes Mal, vor und nach Darreichung der Nahrung, ist dem Kinde der Mund sauber mit einem in gekochtes Wasser getauchten, ganz reinen, weichen Läppchen auszuwischen. Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren werden die Flaschen zuweilen nur mit Watte verstopft und auch so stehen gelassen, was beim Umschütteln der Flaschen vor dem Gebrauch Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Um dies zn vermeiden, verwendet Widowitz (Wien. Med. Bl. 1889. 277) zu gleichem Zwecke Kautschukstöpsel, die er mit Watte umgiebt und lose in den Flaschenhals setzt. Während des Kochens kann die Luft durch die Watte um den Stöpsel herum entweichen, beim Abkühlen eben dort wieder eintreten. Beim Schütteln wird der Stöpsel fester in die Flasche gedrückt. (**36**, 1889. p. 337.)

Ueber die *Soxhlet'schen Milchsterilisirungsapparate* siehe auch die Mittheilungen von M. Lehmann, Th. Timpe u. A. in **134**, 1889. p. 732 u. 756.

Escherich gab eine Beschreibung der von Buhler in München errichteten *Milchsterilisirungsanstalt.* (**134**, 1889. p. 746.)

Ueber die *Gefahren der sog. Milchsterilisirungs-Anstalten* äusserte sich Fodor. Derselbe verwirft solche Anstalten, weil schlecht sterilisirte Milch leicht fault und dann gefährliche Magen- und Darmentzündungen zur Folge hat. (Wiener med. Bl. 1889. p. 205; **36**, 1889. p. 286.)

Die *Bedeutung der bacteriologischen Forschung für die Milchwirthschaft* beleuchtet Fleischmann in der Milchzeitung 1889. p. 182.

J. van Geuns untersuchte das Verhalten der in der Milch vorkommenden Bacterien bei einer nur kurze Zeit dauernden Erwärmung. Darnach werden in einer Minute getödtet:

Koch'sche Kommabacillen	bei	59 °
Typhusbacillen	„	60 °
Pneumoniebacillen	„	60 °
Vaccine	„	60 °
Milzbrandbacillen	„	80 °

(**18**, 1889. 369.)

Die häufigsten *Ursachen von Milchfehlern* sind nach H. Vogel: 1) Fremde Organismen als Träger bestimmter Krankheiten aus dem Organismus der Thiere selbst stammend; 2) das Hineingelangen fremder Organismen resp. Bacterien in die Milch während des Melkens oder nach demselben. Um zu erkennen, ob eine Milch

Digitized by Google

krank sei, hat man bis jetzt drei Methoden: 1. die gewöhnliche Gährprobe, 2. die Diethelm'sche Labgährprobe, 3. die Schaffer'sche Caseïnprobe. Wird der Fehler durch Bacterien verursacht, so geben die Gährprobe und die Labgährprobe den besten Aufschluss; ist dagegen die Milch in ihren Bestandtheilen abnorm, so ist dies am besten durch die Caseïnprobe erkennbar. (durch **19**, 1889. p. 852.)

Künstliche Muttermilch. Während man früher annahm, dass die Frauenmilch in ihrer Zusammensetzung nur geringe Unterschiede von der weit besser erforschten Kuhmilch zeige, dass sie wie diese etwa 3 % Eiweiss, 3—4 % Fett und 4—5 % Milchzucker enthalte, ist neuerdings festgestellt worden, dass die colostrumfreie Frauenmilch einen Eiweissgehalt von nur etwa 1 % besitze, dass dagegen der Gehalt an Milchzucker 6—8 %, der an Asche aber nur 0,25 % betrage, während der Fettgehalt grössere, zwischen 1,2—10 % liegende Schwankungen aufweist. Frauenmilch ist also, wie Schmidt-Mühlheim (Arch. f. animal. Nahrungsmittelkunde, Januar) ausführt, milchzuckerarm und eiweisssreich; das Verhältniss des Eiweisses zum Milchzucker ist in der Frauenmilch 1 : 6, in der Kuhmilch 1 : 1½. Will man also aus der Kuhmilch eine der Frauenmilch möglichst ähnliche Nahrung herstellen, so muss man 1 Vol. Kuhmilch mit 2 Vol. einer 11 %igen Milchzuckerlösung verdünnen. Man erhält dann eine Flüssigkeit, welche enthält: Eiweiss 1 %, Fett 1,2 %, Milchzucker 8,9 %, Asche 0,2 %. Dieselbe gerinnt auch in den nämlichen feinkörnigen Massen wie die Frauenmilch. (**85**, 1889. p. 136; **134**, 1889. p. 384; **36**, 1889. p. 338; **101**, 1889. p. 117.)

Analysen von condensirter Milch hat J. C. Shenstone veröffentlicht. Für die Bestimmung der Proteïnkörper wandte er Ritthausen's Methode an. Das Fett wurde durch Ausziehen mit Aether bestimmt. Zur Trennung des Milchzuckers vom Rohrzucker löst man 30 g condensirte Milch in heissem Wasser auf, lässt erkalten und bringt auf 97 cc und fügt darauf 3 cc Quecksilbernitratlösung (1 : 5) hinzu. Nachdem eine gleichmässige Abscheidung des Caseïns stattgefunden hat, werden 10 cc des Filtrats auf 100 cc verdünnt und durch Titriren mit genau auf Milchzucker eingestellter Fehling'scher Lösung der Milchzucker bestimmt; ein anderer Theil des verdünnten Filtrates wird polarisirt und aus der Differenz der Rohrzucker berechnet. Die Resultate sind nach Shenstone gut. Die Zusammensetzung der untersuchten Proben condensirter Milch schwankt für Wasser von 24,8—30,3; für Fett von 4—11,5; für Proteïnkörper von 10,67—12,6; für Asche von 1,9—2,42; für Milchzucker von 14,20—15,75; für Rohrzucker von 29,95—39,90 %. —

Im Anschluss hieran empfahl John Muter seine bereits früher veröffentlichte Methode, welche ein Polarisiren unnöthig macht. Diese Methode ist folgende: 10 g Milch werden fast zur Trockne verdampft, darauf 4 g Gyps (Hydrat) unter Umrühren hinzugefügt, so dass keine Stücken gebildet werden. Die trockne

Digitized by Google

Masse wird gepulvert, mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt und das Fett gewogen. Der Rückstand wird mit dem Filter in ein Becherglas gebracht und 20 cc heisses (nicht kochendes) Wasser zugefügt, darauf 30 cc verdünnter Alkohol (60°). Nach dem guten Durchrühren und Erkalten wird auf ein Filter gebracht und so weit mit starkem Alkohol ausgewaschen, dass das Filtrat 120 cc einnimmt. Das Filtrat theilt man in zwei Theile. Den einen Theil dampft man auf dem Wasserbade in einer Platinschale ab und trocknet ihn bei 212°. Darauf verascht man und zieht das Gewicht der Asche von dem gefundenen Gesammtzucker ab. Den anderen Theil des Filtrates verwendet man zur Bestimmung des Milchzuckers, indem man die Fehling'sche gewichtsanalytische Methode ausführt, also das Kupferoxydul direct wägt. (Analyst 13, 152; **36**, 1889. p. 328; **133**, 1889. p. 349; **130**, 1889. p. 144.)

Rahm. Mittheilungen von R. Sendtner zeigen, dass der Begriff Sahne oder Rahm ein ganz willkürlicher ist. Der Fettgehalt der untersuchten Producte schwankte von 5—16 %, bei Schlagrahm von 8—52 %. Die Frage ist deswegen nicht ohne Interesse, weil das Margaringesetz einen Zusatz bis zu 10 % Rahm gestattet, ohne zu erklären, was unter Rahm verstanden ist. (**36**, 1889. p. 346; **134**, 1889. p. 246.)

Timpe's Pancreas-Pastillen (Milch-Pastillen) fand Kornauth (s. Jahresber. 1888. p. 481) aus Kartoffelstärke, Zucker, etwas phosphorsaurem Kalk, Eibischteig und vielleicht etwas Labferment gefertigt und geröstet; von einer eiweisslösenden Wirkung der Pastillen könne darnach keine Rede sein.

H. Hager erhielt ganz andere Ergebnisse. Die chemische Analyse von 10 Pastillen, im Gewichte von 10 g, ergab folgenden Gehalt: Kali 0,282, Natron 0,911, Kalkerde 0,027, Salzsäure 0,040, Phosphorsäure 0,023, Albuminoïde 1,451, unlöslich. organ. Substanz (Bassorin) 0,095, Zucker 6,070, Kohlensäure u. Feuchtigk. 1,101. Die Albuminoïde erwiesen sich bestehend vorwiegend aus Pancreatin und etwas Pepsin. (**134**, 1889. p. 73.)

Auch O. Schweissinger untersuchte die Pastillen und gab an, dass dieselben ausser der stärkelösenden eine bedeutende eiweisslösende Kraft besitzen und dass sie, wie übrigens die ärztlichen Versuche bestätigen, zur Peptonisirung der für die Kinderernährung gebrauchten Milch vorzüglich dienen können. (**36**, 1889. p. 93.)

C. Kornauth erklärte hierauf, dass die ihm zur Untersuchung übergebenen Pastillen (in Originalverpackung) nicht Pancreas-, sondern Althaeapastillen waren und die Verwechselung durch ein Versehen in der Timpe'schen Fabrik hervorgerufen sei. Verf. hat sodann eine nochmalige Untersuchung der Pancreaspastillen vorgenommen und folgende Zahlen erhalten: Wasser 5,47; Zucker (Rohr-) 52,60; Stärke und Dextrin 2,87 (nach Abkratzen der oberen Schicht 1,62); nicht näher bestimmte organische Stoffe 21,44; Asche 17,62 %. In den organischen Stoffen

Digitized by Google

sind 0,45 % Stickstoff, in der Asche 0,71 % Phosphorsäure, entsprechend 1,55 % dreibasisch phosphorsaurem Kalk, enthalten. Weitere Versuche ergaben, dass den Pancreas-Pastillen sowohl eine Caseïn verdauende Kraft als auch die Fähigkeit zukommt, das nicht gelöste Milchcaseïn nur in sehr feinflockiger Form fallen zu lassen. (**130**, 1889. p. 40 u. 55.)

Analyse des Schauscher'schen Milchpulvers von A. Gawalowski. (**130**, 1889. p. 97.)

Kumys und Stutenmilch fand W. Orlow wie folgt zusammengesetzt:

100 g	Zucker	Milchsäure	Alkohol	Eiweissstoffe	Peptone	Fett	Asche
Stutenmilch	6,178	—	—	2,185 Caseïn 0,470 Albumin	—	2,27	0,342
Kumys 12stünd.	2,11	0,842	1,906	2,241	0,280	—	—
„ 30 „	1,87	0,943	2,174	2,201	1,305	—	—
„ 40 „	1,53	1,092	2,321	2,148	1,353	2,25	—

(**133**, 1889. p. 567.)

Kumys aus Kuhmilch unter Zusatz von Rohrzucker und Bierhefe hergestellt und ungefähr 12 Stunden alt, wurde von Schrodt mit folgendem Gehaltsergebnisse untersucht: Wasser 83,60, Fett 1,352, Käsestoff 3,043, Eiweiss 0,341, Peptone 0,317, Alkohol 1,119, Milchsäure 0,168, Asche 0,666, Freie Kohlensäure 0,121, Gelöste Kohlensäure 0,191, Milch und Rohrzucker a. d. Unterschiede 6,322 %. (durch **130**, 1889. p. 8.)

Nach G. Sartori enthielt die Milch von 2700 Schafen:

Wasser	79,04—78,37 %
Fett	8,90— 8,99 „
Albuminstoffe	6,16— 6,55 „
Milchzucker	5,04— 5,08 „
Asche	0,99— 1,04 „

(**10**, 1889. 6. p. 203.)

Milch-Champagner soll an Stelle von Kumys namentlich im Sommer ein recht erfrischendes und zugleich nahrhaftes Getränk darbieten. Die Milch (Magermilch) wird vorher sterilisirt und mit einigen sie schmackhaft machenden Salzen versetzt und dann in Flaschen mit Kohlensäure imprägnirt. Dieser Milch-Champagner soll sich lange Zeit unzersetzt erhalten. (**134**, 1889. p. 762.)

Käse.

Bacteriologische Untersuchungen über den Reifungsprocess der Käse von L. Adametz. Verfasser veröffentlicht in den „Landwirthschaftlichen Jahrbüchern" 1889. S. 227 eine interessante Arbeit über das sogenannte Reifen des Käses, über den Antheil, welchen Bacterien als organisirte Fermente an diesem Processe haben, und über die Zahl und die biologischen Verhältnisse der beim Reifen der Käse thätigen Spaltpilze. Die Ergebnisse der Arbeit sind auch veröffentlicht in **36**, 1889. p. 557.

Digitized by Google

Ueber die *Herstellung der wichtigsten engl. Käsesorten* schrieb P. Vieth in der Kl. Milchztg. 1889. p. 904.

Butter.

Ueber *Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Butter bei verschiedener Ernährungsweise der Milchkühe* von Adolf Mayer. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren steigt und fällt mit dem specifischen Gewichte des Butterfettes. Der Schmelzpunkt des Butterfettes hängt weder von dem specifischen Gewichte oder dem Gehalte an flüchtigen Säuren, sondern lediglich von der Menge Oleïn (ölsaures Glycerin) ab, welches im Verhältnisse zu den Buttersäure- und Caprinsäureglycerinestern und ihren Homologen vorhanden ist. Der Gehalt des Butterfettes der nämlichen Kuh an flüchtigen Säuren ist von äusseren Verhältnissen ausserordentlich abhängig, beispielsweise fällt er mit der der Dauer der Lactationsperiode. Ausserdem wird er von der Nahrung wesentlich beeinflusst: Zuckerrüben, Weidegräser, grüner Klee sind dem Gehalte der Butter an flüchtigen Fettsäuren besonders günstig; in absteigender Reihe folgen dann Heu und andere getrocknete Kräuter. Der Schmelzpunkt der Butter wird von der Nahrung in gleicher Weise beeinflusst: Heu und anderes Trockenfutter ergeben hochschmelzende, Zuckerrüben, Grünfutter (Gras und Klee) niedrigschmelzende Butter. (Milchztg. 1888. p. 825; **126**, 1889. p. 390; **38**, 1888. Rep. p. 341; **36**, 1889. p. 76; **134**, 1889. p. 170.)

Die verschiedenen Methoden zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes des Butterfettes* hat L. Grossier einer vergleichenden Prüfung unterzogen und Folgendes festgestellt: Das specifische Gewicht mittelst des Araeometers bestimmt, ist stets höher wie das mit dem Piknometer erhaltene. Die mit dem Piknometer erhaltenen Werthe weichen je nach der Art der Erwärmung unter einander ab. Aus einer tabellarischen Uebersicht ist ersichtlich, dass die Unterschiede ziemlich regelmässig auftreten, so dass, wenn das specifische Gewicht nach einer Methode bestimmt ist, man die Zahl, die die andere Methode ergeben muss — voraus berechnen kann; es ist dies besonders wichtig, wenn es sich um Controluntersuchungen handelt, gleichzeitig aber ergiebt sich hieraus, dass es nothwendig ist, jeder Bestimmungszahl eine Angabe über die angewandte Methode beizufügen. Untersucht wurden die Methoden 1. mit Araeometer, 2. Piknometer im Wasserbad, 3. Piknometer im Becherglas, 4. Piknometer mit Ausdehnung und wurde zugleich mit $^1/_{10}$ Normal-Natron die Menge Fett bestimmt. (**88a**, 1889. p. 257; **134**, 1889. p. 594; **36**, 1889. p. 696.)

Beiträge zur Untersuchung der Butter; von S. Salvatori, G. Sartori und A. Longi. Die Drouot'sche Untersuchungsmethode — langsam geschmolzene Butter liefert eine klare Flüssigkeit, an deren Grunde sich das beigemengte Wasser nebst

Digitized by Google

Caseïn absetzt; künstliche Butter bleibt trübe und verliert dieses Aussehen erst beim Erhitzen weit über den Schmelzpunkt — ist nach Salvatori (Le Stazioni Speriment. Agrar. Ital. 1888. Vol. XIV. 516) nicht in allen Fällen zuverlässig. Gereinigte natürliche Fette aller Art, Oleomargarine und häufig Naturbutter, liefern eine sehr klare Schmelze; Naturbutter ist ausserdem durch den Bodensatz genau charakterisirt, welcher in Kunstbutter amorph ist und die Schmelze trübt. Einige Proben Naturbutter zeigten geschmolzen auch eine Trübung, herrührend von fein vertheilten oder emulsionirten Wassertröpfchen; namentlich wenn Mischungen aus natürlicher und künstlicher Butter vorliegen, lässt sich die Beifügung von Margarine oder eines Naturfettes nicht mit Sicherheit feststellen. — Sartori (ebenda 1888. Vol. XV. 513) fand bei 52 Butterproben, welche September und November 1888 an der milchwirthschaftlichen Station Lodi theils durch Entrahmung mittelst Centrifuge, theils auf gewöhnliche Weise hergestellt waren, den Titer bei drei Proben zu 29 bis 30,79; bei 55,77 % der untersuchten Anzahl zu 26 bis 29; bei 28,85 % zu 25 bis 26; bei 7,7 % zu 24 bis 25; bei 1 Probe zwischen 23 bis 24. Hierbei liessen vergleichende Versuche zwischen der Wollny'schen und der Mansfeld'schen Methode erhebliche Unterschiede nicht erkennen. — Longi (ebenda 1889. Vol. XVI. 214) liess 26 — in Rom unter Aufsicht hergestellte — Butterproben untersuchen; der nach der Wollny'schen Methode bestimmte Titer lag zwischen 28,4 und 22,55. Darnach kann also Naturbutter einen recht niedrigen Titer zeigen. (Durch Centralbl. f Agriculturchemie 1889. Heft XI. 788.)

Die Methode Reichert-Meissl-Wollny in ihrer Anwendung auf die Butter Italiens von Carlo Besana. Um ein für die Verseifung brauchbares Product zu erhalten, ist es erforderlich, dass die zur Analyse abfiltrirte Probe das Filter vollständig passirt hat, ehe die zur Verseifung nöthigen 5 g abgewogen werden. Die heisse wässerige Lösung der Seife ist vor dem Zusatze der Schwefelsäure (40 cc) abzukühlen, jedoch nicht unter 50 bis 60° C. Ferner wird betont, dass die Probe ganz klar sei und dass die Reagentien rein seien. Die Differenzen bei ein und derselben Butterprobe überstiegen selten 0,3 cc und betrugen sehr häufig nicht über 0,1 cc Zehntel Barytlauge. Die Meissl'sche Zahl schwankte bei den einzelnen Proben zwischen 21,80—30,19. (durch **130**, 1889. p. 6.)

Zur *Beurtheilung der Butter* nahm nach der Chem. Ztg. der neunte Congress der landwirthschaftlichen Versuchsstationen in Italien auf Grund eines eingehenden Berichtes von Besana folgende Grundsätze an: 1. Zur sicheren, wenn auch nicht leichten Unterscheidung der Naturbutter von Kunstbutter und ihren Mischungen dient die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert-Meissl-Wollny. 2. Aus den neuerdings in Italien ausgeführten Butteruntersuchungen geht hervor, dass diejenigen Proben

Digitized by Google

als nicht rein zu erklären sind, die nach diesem Verfahren weniger als 20 cc Zehntel-Normal-Alkali verbrauchen. 3. Zur Vorprüfung, nicht zur sicheren Bestimmung, ist zu empfehlen die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Butter bei 100° C. und die einfache Drouot'sche Probe.

Butterfettuntersuchungen nach Reichert-Wollny veröffentlichte P. Vieth. Eine vom landwirthschaftlichen Verein eingesandte Probe Butter ergab 31,6—32,1 cc $^1/_{10}$-Normalalkali und 87,04 % unlösliche Fettsäuren, französische Butter verbrauchte je nach den Monaten 26,1 (December) bis 30,6 cc (Mai), schwedische Butter 27,2 (März), 27,4 (Januar) und 27,6 (Januar, November) bis 29,3 (Mai), Holsteiner Butter 27,3—29,1 cc und Londoner 27,6 (April) bis 29,2 cc (März) $^1/_{10}$-Normalalkali. Vom Verf. selbst aus verschiedenen Milchsorten hergestellte Butterproben ergaben 23,9 bis 32,4 cc $^1/_{10}$-Normalalkali. Weitere Nachforschungen führten zu dem Schlusse, dass Fütterung mit Gerste und Weizen sowie mit Hafer eine specifisch ungünstige, d. h. die Menge der flüchtigen Fettsäuren herabdrückende Wirkung auf die Zusammensetzung des Butterfettes nicht ausübten, sondern dass nach Entziehung dieser Futtermittel die flüchtigen Fettsäuren zurückgingen, freilich in nur sehr geringem Maasse. Altmilchende Kühe gaben Butter mit sehr niedrigen Zahlen, jedoch ist eine Gesetzmässigkeit bezüglich eines Zusammenhanges der Lactationsperiode mit dem Gehalte der flüchtigen Fettsäuren der Butter nicht aufzustellen. Verf. sieht davon ab, eine bestimmte Ursache für die abnorme Zusammensetzung der untersuchten Butterproben aus seinen Versuchen aufzufinden. (**130**, 1889. p. 187.)

Nach P. Spallanzani erforderten die nach Wollny geprüften Butterproben der Molkereischule zur Sättigung der in 5 g enthaltenen flüchtigen Fettsäuren 20,6—36,6 cc $^1/_{10}$-Normallauge; ranzige und dann gewaschene Butter nur 14,3 cc. (Staz. spec. agr. Ital. 1889. 277.)

Den *Nachweis von Margarin in der Butter und die Bestimmung der löslichen Fettsäuren* empfiehlt Victor Planchon (s. auch Jahresber. 1888. p. 486) in folgender Weise auszuführen, wobei man sozusagen in einem Zuge das Verseifungsäquivalent, die löslichen und die unlöslichen Säuren erhält. Man erhitzt 5 g des betreffenden Butterfettes in einem Becherglase mit 25 cc alkoholischer Normalnatronlösung (25 cc = 50 cc Halbnormal-Schwefelsäure) am Rückflusskühler bis zur vollendeten Verseifung, giebt nach dem Erkalten 60 cc Wasser nebst einigen Tropfen Phenolphtaleïn zu und titrirt nun mit Halbnormalschwefelsäure bis zur Entfärbung. Der Verbrauch an Säure zeigt, wieviel Alkali zur Verseifung verbraucht war, woraus sich die Menge des an Säuren gebunden gewesenen Glycerins durch eine einfache Rechnung ergiebt. Man fährt jetzt mit dem weiteren Säurezusatz fort, bis im Ganzen 50 cc der Halbnormalschwefelsäure zugesetzt sind, bringt das Kölbchen, worin die Mischung sich befindet, in

Digitized by Google

ein Wasserbad von 55°, bis vollständige Klärung der geschmolzenen, mit ihrer unteren Fläche die Strichmarke des Glases durch genügenden Wasserzusatz gerade berührenden Fettsäuren erfolgt ist. Nach dem Erkalten werden letztere getrennt und gewogen, in 100 cc des wässerigen Filtrats aber der Gehalt an löslichen Fettsäuren mit Fünftelnormalnatronlauge bestimmt. Diese löslichen Fettsäuren werden auf Buttersäure berechnet und erhält man deren in 100 g Butter enthaltene Menge durch Multiplication der Anzahl der zur schliesslichen Wiederherstellung der Neutralität der wässerigen Flüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter Fünftelnormalnatronlauge mit dem Coefficienten 0,528, während es zur Ermittelung des Procentgehaltes an unlöslichen Fettsäuren nur der Multiplication des direct bestimmten Gewichtes dieser Säuren mit der Zahl 20 bedarf, (**75**, 1888. T. 18. p. 482; Rép. de Ph. 1889. p. 12; **19**, 1889. p. 93; **51**, 1889. p. 157; **126**, 1889. p. 181; **99**, 1889. p. 424.)

M. Greinert knüpft hieran folgende Bemerkungen: Es empfiehlt sich, das Schmelzen der Butter im Wasserbade nicht in einem Becherglase, sondern in einem nicht zu weiten Stehcylinder von etwa 4 cm Durchmesser vorzunehmen. Ferner ist das Absondern der Butterfettschicht am besten in der Weise auszuführen, dass man eine vorgewärmte Pipette, deren obere, weite Oeffnung man fest durch Auflegen des Zeigefingers verschliesst, rasch durch die oben angesammelten Caseïntheilchen hindurch in die klare Butterfettschicht einführt und dann vorsichtig die nöthige Menge Butterfett aufpipettirt. Ist ein Filtriren nothwendig, so genügt zum Zurückhalten etwaigen mitaufgenommenen Caseïns entfettete Watte. Allerdings muss der Trichter, in dem sich die etwas festgestopfte Watte befindet, vorher angewärmt werden. Die Planchon'sche Methode ist insofern umständlich, als, falls man genau nach ihr arbeiten will, das Einstellen der dazu erforderlichen titrirten Lösungen immerhin zeitraubend ist. Greinert glaubt übrigens, dass die Methode nur dann zuverlässige Resultate giebt, wenn es sich lediglich um Gemische von normaler Butter mit Margarin handelt. (**134**, 1889. p. 281.)

Nach B. Röse werden mit Hülfe einer Pipette etwa 12,5 g des ausgeschmolzenen, vom Bodensatze abgegossenen und klar filtrirten Butterfettes in einem tarirten Maasskolben gewogen. Hierzu fügt man, nachdem das Fett wieder geschmolzen ist, mit Hülfe einer Pipette 50 cc einer doppelt-normalen alkoholischen Kalilösung unter stetem Umschwenken. Die Kalilösung muss mit möglichst absolutem Alkohol bereitet sein, da schon bei 0,5 % Wasser die Verseifung bedeutend verlangsamt wird. Nach circa 5 Minuten lässt man die zur Zersetzung der Seife erforderliche Schwefelsäure zufliessen. Nach vollständiger Zersetzung verdünnt man mit Wasser soweit, dass noch 10 cc bis zur Marke fehlen. Nach dem Abkühlen fügt man 5 cc Alkohol zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und setzt noch eine dem Gewicht des

Digitized by Google

angewendeten Fettes gleichkommende Wassermenge zu. Nach dem Durchschütteln filtrirt man durch ein trockenes doppeltes Faltenfilter 250 cc ab, welche mittelst $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titrirt werden. Von dieser Zahl wird die beim blinden Versuch unter gleichen Verhältnissen ermittelte Menge, welche den Ueberschuss an Schwefelsäure darstellt, abgezogen. (**126**, 1889. 30; **19**, 1889. p. 329.)

In einem Artikel: „*Das Buttergesetz und die Butteruntersuchung in Holland*" wird auf die von einigen Chemikern erhaltenen unter einander abweichenden Befunde der Untersuchung einer Mischung von 70 % Naturbutter und 30 % Margarin hingewiesen. — v. Hamel-Roos führt im Anschluss hieran aus, es sei unmöglich, dass eine aus den Wintermonaten herrührende Butter mit 20 oder mehr Procenten an Margarine verfälscht erklärt werden könne, wenn diese Butter (wie im vorliegenden Falle) nach der Methode Reichert 12,1 cc $^1/_{10}$ Normalalkali zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren nöthig hatte. Ebenso giebt die Methode von Hehner nach v. Hamel-Roos keine sicher entscheidenden Resultate. Derselbe enthält sich überhaupt stets von einer procentischen Angabe der fremden Fette. (durch **36**, 1889. p. 456 u. 478.)

Die *Reichert-Meissl'sche Methode* liefert nach Ansicht von Ed. v. Raumer die übereinstimmendsten Resultate. Die auch hierbei vorkommenden Differenzen führt Verfasser auf die zu lange stattfindende Einwirkung des überschüssigen Aetzkalis auf die Seife zurück, wodurch die Fettsäuren eine weitere Zersetzung erleiden, während der Alkohol bei der Verseifung keine Rolle spielt, wie auch die eindringende Kohlensäure nicht die flüchtigen Säuren vermehren kann. (**18**, 1888. p. 407; **19**, 1889. p. 322 **130**, 1889. p. 100.)

R. Sendtner weist die Angriffe verschiedener Forscher gegen *die Brauchbarkeit der Reichert-Meissl'schen Butterprüfungsmethode* zurück und giebt folgende Beschreibung des von ihm angewendeten Verfahrens. 5 g des klar filtrirten und gut durchmischten Butterfettes werden mit einer Pipette in einen 300 bis 350 cc fassenden Rundkolben gewogen und im Wasserbade geschmolzen. Hierzu lässt man 10 cc alkoholischer Kalilösung (20 g KOH in 100 cc Alkohol von 70 ° Tr.) fliessen. Unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens lässt man den Alkohol grösstentheils verdunsten, wonach dann nach ca. 7 Minuten Schaumbildung eintritt, die Verseifung zu Ende geht und die Seife zähflüssig wird. Zur völligen Verjagung des Alkohols bläst man von Zeit zu Zeit Luft ein unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens, was nach spätestens 25 Minuten bewerkstelligt ist. Man lässt dann sofort 100 cc destillirtes Wasser aus einer Pipette zufliessen und erwärmt einige Zeit mässig, während der Kolbenhals lose bedeckt ist, bis die Seife völlig klar gelöst ist. Zu der ca. 50 ° warmen Lösung fügt man sofort 40 cc Schwefel-

Digitized by Google

säure, 1 : 10 verdünnt, und drei erbsengrosse Bimsteinstücke, verbindet den Kolben mit einem 50 cc langen Kühler und destillirt 110 cc ab. Hiervon werden 100 cc abfiltrirt und nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_{10}$ Baryt- oder Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Nach der Titration ist auf Schwefelsäure zu prüfen, welche, wenn vorhanden, quantitativ bestimmt werden muss und in Abrechnung gebracht wird. Bei der Berechnung des Butterfettes corrigirt Verfasser die Meissl'sche Formel in B = 3,736 (n — 0,7). Wie Mansfeld es für unmöglich hält, nach der Wollny'schen Methode Unterschiede von 1 % Butterfett in Margarine nachzuweisen, erklärt Verfasser dasselbe auch von der Meissl'schen Methode, woran jedoch nicht die Methode Schuld ist, sondern die eigenthümlichen Entmischungsverhältnisse des Butterfettes und der verschiedene Gehalt an flüchtigen Fettsäuren der Butter je nach ihrer Herkunft. (**18**, 1888. p. 424; **124**, 1889. p. 267; **36**, 1889. p. 339; **19**, 1889. p. 322.)

L. F. Nilson hat ausgedehnte Untersuchungen angestellt, um die *Ursachen des wechselnden Gehaltes des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren* zu ermitteln, und bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass die Reichert'sche Methode vor derjenigen von Hehner und Koettstorffer entschieden den Vorzug habe, da sie allein eine directe Bestimmung dieser charakteristischen Fettbestandtheile erlaubt. Die von Nilson angewandte, in Schweden von der Regierung vorgeschriebene Methode zur Bestimmung der im Butterfette vorhandenen flüchtigen Säuren ist die folgende: Die klare Aetherlösung des Butterfettes, welche die Milch von jedem Versuchsthiere nach Behandlung mit Kalilauge und Aether zur Bestimmung ihres Fettgehaltes nach Soxhlet giebt, wird von Aether durch gelindes Erwärmen befreit und der Rückstand bei 100° im Trockenschranke eine halbe Stunde getrocknet. Hiervon werden genau 2,5 g in einen Kolben von böhmischem Glase und 200 cc Inhalt gegeben und mit 5 cc alkoholischer Kalilauge, bereitet aus 20 g reinstem Kalihydrat und 100 cc 70 %igen Alkohols, verseift, indem der Kolben über der kleinen Flamme eines Rundbrenners erhitzt wird, wobei zugleich der grösste Theil des Alkohols entweicht. Der letzte Rest des Alkohols wird dadurch verjagt, dass man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen, durch den zwei Glasröhren gehen, verschliesst, ihn in einem Becherglase mit siedendem Wasser erhitzt und nun mittelst einer Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom durchsaugt. Diese gänzlich von Alkohol befreite Butterseife wird in 50 cc Wasser gelöst und mit einigen Bimsteinstücken und 20 cc Phosphorsäure vom spec. Gewicht 1,125 versetzt. Der Kolben wird nunmehr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, und zwar derartig, dass das mit dem Kolben im stumpfen Winkel verbundene Ende 20 cm, das im Kühler befindliche Glasrohr 70 cm, das ausmündende Ende 10 cm Länge beträgt und eine Weite von 10 mm besitzt. Der Kolben wird so erhitzt, dass in

Digitized by Google

jeder Minute 1 cc überdestillirt, welches Destillat in einem Maasscylinder gesammelt wird, bis es 50 cc beträgt. Dieses Destillat wird durch ein Filter von 50 mm Durchmesser filtrirt, welches mit Wasser nachgespült wird, bis das Filtrat 100 cc beträgt Dieses wird nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_{10}$-Normalkalilösung titrirt. In der dabei verbrauchten in Cubikcentimeter angegebenen Alkaliquantität hat man einen Ausdruck für den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren.

Bei den Versuchen festzustellen, ob und welchen verschiedenen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren das Milchfett in den verschiedenen Lactationsperioden habe, gelangte Nilson zu folgenden Ergebnissen (die Zahlen, wenn sie auf die Methode Reichert-Meissl bezogen werden sollen, müssen verdoppelt werden): 1. Das Colostrumfett ist sehr arm an flüchtigen Fettsäuren; der Alkaliverbrauch desselben betrug nämlich in zwei Fällen, wo es untersucht wurde, nur 9,27 und 10,00 cc. — 2. Der Gehalt des Milchfettes an diesen Bestandtheilen steigt jedoch sehr schnell und erreicht schon 5 bis 7 Tage nach dem Kalben seinen Maximalwerth, hält sich eine kurze Zeit auf dieser Höhe, um danach langsam und gleichförmig einem am Schluss der Lactationsperiode liegenden Minimum, welches selten weniger als 12 cc Alkaliverbrauch entspricht, sich zu nähern, ohne dass weder die Jahreszeit noch die gewöhnlich hiermit in Verbindung stehende Fütterungsänderung irgend einen Einfluss auf die Gleichmässigkeit des Abnehmens zu haben scheint. Im Mittel betrug nämlich der Alkaliverbrauch in den verschiedenen Monaten der Lactationsperiode folgende Werthe: I. 16,72; II. 15,49; III. 14,89; IV. 14,54; V. 14,03; VI, 14,40; VII. 14,15; VIII. 14,36; IX. 14,00; X. 13,09; XI. 13,03; XII. 12,88; XIII. 12,67; XIV. 12,71 cc. — 3. Die Individualität übt doch in ganz besonderem Grade ihren Einfluss auf die Zusammensetzung des Butterfettes. So producirte ein Versuchsthier schon vom zweiten Monate der Lactationsperiode an ein Fett, dessen Qualität sich demjenigen näherte, welches die übrigen Thiere erst in weit späteren Stadien derselben lieferten. — 4. Der Alkaliverbrauch des Fettes von normaler Milch einzelner Individuen variirte zwischen den Grenzen 20,50 Maximum, 11,45 cc Minimum. Unter 797 vorgenommenen Prüfungen der normalen Milch trafen nicht weniger als 44 Fälle ein, in denen man einen niedrigeren Werth als 12,5 cc erhielt, und bei diesen wechselte der Alkaliverbrauch in 32 Fällen zwischen 12,48 bis 12,00 cc und in den übrigen 12 zwischen 11,93 bis 11,45 cc. Es ist daher klar, dass der von Reichert vorgeschlagene und allgemein angenommene Grenzwerth 12,5 cc zu hoch ist und unmöglich aufrecht erhalten werden kann, sobald es sich um Butter von einzelnen Individuen handelt. — 5. Der Gehalt des Milchfettes an flüchtigen Säuren erleidet eine deutliche Depression bei eintretender Brunst der Thiere und mehrere von den bemerkten niedrigsten Werthen hängen damit zusammen. Ebenso ist ein Fall vorgekommen, wo eine Kuh gleich nach dem Kalben krank wurde, eine Krankheit,

Digitized by Google

die die ausserordentliche Depression des Alkaliverbrauchs von 16,85 bis 10,10 cc verursachte. (**125**, 1889. p. 181; **36**, 1889. p. 552; **19**, 1889. p. 852; **134**, 1889. p. 367; **99**, 1889. p. 404; **14**, 1889. p. 467; **133**, 1889. p. 297.)

M. Greinert knüpft hieran folgende Bemerkung: In den Werken von Medicus „gerichtlich-chemische Prüfung von Nahrungs- und Genussmitteln", und Dietzsch „die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke" ist darauf aufmerksam gemacht, dass nach vielen Versuchen (bei Inarbeitnahme von 2,5 g reinem Butterfett) zur Titrirung der flüchtigen Fettsäuren in reiner Kuhbutter 12,5 bis 14 cc $^1/_{10}$-Normalnatronlauge erforderlich seien. Diese Zahlen sind, wie Dietzsch erwähnt und wie auch Greinert bestätigen kann, nur für Butter anzuwenden, welche etwa in den Monaten Mai bis August gewonnen wurde. Dietzsch hat in seinem Werk die Untersuchungen von Munier aufgenommen, welche zu dem Resultat führten, dass der Gehalt an flüchtigen Säuren in der Butter je nach den Monaten schwankt. Diese Erfahrungen sind für den Gerichtschemiker von grosser Bedeutung, um so mehr, als die Differenzen im Alkalienverbrauch gar keine unerheblichen sind. Nach Munier verbraucht man für Butter, die gewonnen wurde vom August bis October 11 cc, vom October bis März 10 cc, vom März bis Mai 12,1 cc, vom Mai bis August 12,4 cc $^1/_{10}$-Normalnatronlauge. Diese Zahlen sollen für die verschiedenen Jahreszeiten die unteren Grenzwerthe ausdrücken. Nach den Beobachtungen, welche Greinert mit Butter aus verschiedenen Gegenden Schlesiens machte, liegen die Mittelwerthe fast durchweg um 1—1,2 cc höher, als die von Munier angegebenen Zahlen. (**134**, 1889. p. 368.)

Zur *Bestimmung der löslichen und unlöslichen Fettsäuren in der Butter* verseift man nach Johnstone 2,5 g des geklärten Fettes mit einer bekannten Menge alkoholischen Kalis in geschlossener Flasche unter Anwendung von Wärme und unter wiederholtem Schütteln und titrirt dann mit eingestellter Säure behufs Ermittelung des zur Verseifung verbrauchten Kalis. Der Alkohol wird verdampft, die Seife mit überschüssiger Säure zersetzt und erhitzt, bis die Fettsäuren geschmolzen sind. Die unlöslichen Fettsäuren werden nun filtrirt, mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, das an einem mässig warmen Orte getrocknete Filter zusammengefaltet und im Soxhlet'schen Apparate mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren wird im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Die hierdurch erhaltenen unlöslichen Fettsäuren werden unter Erwärmen mit hinreichend Alkali verseift und hierauf die benöthigte Menge Alkali durch Zurücktitriren mit Säure ermittelt; die Differenz zwischen den bei der Verseifung der unlöslichen Fettsäuren verbrauchten Mengen Kali giebt die Menge der löslichen Fettsäuren an, welche man auf Buttersäure umrechnet. (Analyst. 1889. p. 113; **38**, 1889. Rep. p. 200; **130**, 1889. p. 144.)

Digitized by Google

H. N. Morse und W. M. Burton bestimmten den Verbrauch an Kali für die unlöslichen und löslichen Fettsäuren. Derselbe betrug für

	unlösliche Fettsäuren	lösliche Fettsäuren
Butter	86,57 %	13,17 %
Cocosnussöl (ungewaschen)	91,85 „	8,17 „
„ (gewaschen)	92,43 „	7,42 „
Baumwollensamenöl	92,05 „	7,76 „
Oleomargarin	95,40 „	4,57 „
Schweinefett	95,96 „	3,82 „
Rindstalg	96,72 „	3,40 „

(Amer. chem. Journ. 1889. X. p. 322.)

Zum *Nachweis fremder Fette in der Butter* ist von F. P. Rosenbladt die Raoult'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung herangezogen worden. Da die Kuhbutter relativ viel Glyceride von Fettsäuren mit einem niedrigen Molekulargewicht enthält, so hat Verf. das mittlere Molekulargewicht der Glyceride des Butterfettes bestimmt, gleichzeitig auch das der Glyceride anderer Fette. Die Versuche ergaben, dass das Butterfett eine bedeutend grössere Depression des Gefrierpunktes von Benzol hervorruft als andere Fette; nur das Cocosöl zeigte eine noch grössere Depression. Eine Beimengung von Cocosöl lässt sich aber mit Hülfe von Essigsäure leicht erkennen, da es sich in derselben auflöst, während Butter- und andere Fette nur sehr wenig löslich sind. (**133**, 1889. p. 169.)

Zur *Unterscheidung von Kunstbutter und Naturbutter* empfiehlt A. Meyer ein Verfahren, welches darauf beruht, dass vorher nicht geschmolzene echte Butter sich bei + 35° noch nicht zu grösseren Fetttröpfchen vereinigt, während Kunstbutter, welche vorher geschmolzen war, leicht zusammenschmilzt. Man bringt 0,6 g Butter in ein Reagensglas, in welchem sich 12 cc mit 2 Tropfen 2 %iger Natronlauge oder 6 %iger Ammonflüssigkeit gemischtes Wasser befinden, schüttelt kräftig um und legt das Reagensglas in ein Wasserbad von 35 ° C. Nach mehrmaligem kräftigen Umschütteln giesst man die Emulsion in einen Glastrichter, der unten mit Kautschukschlauch und Klemmschraube verbunden ist, und spült reichlich mit Wasser von 35° nach, so dass der Trichter stets ziemlich gefüllt ist. Läuft die Flüssigkeit ziemlich klar ab, so schliesst man die Klemmschraube und lässt die letzten Antheile Wasser langsam abfliessen. Echte Butter wird im Trichter keine Fetttröpfchen zurücklassen, während schon bei 25 % Beimischung von Kunstbutter grössere Fetttröpfchen sich zeigen werden. Da die Kunstbutterfabrikanten sich mit dem Gedanken tragen, Glyceride der flüchtigen Fettsäuren der Kunstbutter zuzusetzen, so würde das Reichert'sche Verfahren hinfällig werden und ein anderes Verfahren gewiss willkommen sein. So bestechend das Schlämmverfahren zunächst scheint, so hat es doch auch Bedenken, welche in der geringen Menge der anzuwendenden Butter,

Digitized by Google

wie auch in dem Umstande liegen, dass manche Buttersorten niedriger als bei 35° schmelzen; es müsste also ein zweiter Versuch bei etwas niedrigerer Temperatur stattfinden. Für Butter, welche bereits geschmolzen war, ist das Verfahren natürlich unbrauchbar. (Milchztg. 1889. p. 281; **125**, 1889. Hft. 3; **36**, 1889. p. 625.)

Zur *Unterscheidung der Naturbutter von Pflanzenbutter* (Cocosnussbutter) empfiehlt Herz als das sicherste Mittel die Bestimmung des Schmelzpunktes. Naturbutter schmilzt bei 33—37,7°, Margarin bei 42—47°, Kunstbutter je nachdem sie mehr oder weniger Margarin enthält bei 36—38,2°, Pflanzen- (Cocosnuss-) butter unter 27° C. Auch die Koettstorfer'sche Zahl bietet einige Anhaltspunkte. Diese ist bei Pflanzenbutter 260,55, bei Naturbutter im Mittel 227, bei den übrigen Fetten im Mittel 195,5. (**38**, 1889. p. 264; **130**, 1889. p. 122.)

Ueber die Untersuchung einer grossen Anzahl Butterproben verschiedenen Ursprungs mittelst der *Jodadditionsmethode* von R. Williams. Es zeigt sich zwar eine grosse Anzahl Mittelwerthe (34—35), jedoch kommen andererseits grosse Abweichungen vor (23 und 40, sogar 52). Das reine Margarin zeigt die Zahlen 63—71. Wenngleich also reine Butter und Margarin wohl durch die Jodadditionsmethode unterschieden werden könnten, so scheint sich die Methode für Gemische nicht zu eignen. (Analyst. 1889. p. 103; **36**, 1889. p. 735.)

Als *Methode zur Ermittelung der Ranzidität der Speisefette* empfiehlt sich nach Stockmeier das von Köttstorfer modificirte Geissler'sche Verfahren, wonach eine abgewogene Menge Fettes in Aether gelöst und mit alkoholischer Kalilösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt wird. Zur Ranziditätsbestimmung der Butter ist das ausgelassene Butterfett zu verwenden. Nach den Beobachtungen des Verfassers ist Butter, die den Ranziditätsgrad (die Anzahl der Cubikcentimeter alkoholischer Normal-Alkalilösung, die zur Neutralisation von 100 g Fett nothwendig sind) 5 bis 6 erreicht hat, durch Geruch und Geschmack bereits so gekennzeichnet, dass sie beim Genuss als schwach ranzig sich erweist. Der Geruchssinn ist jedoch nur für solche Butter empfindlich, welche nicht längere Zeit kalt gehalten wurde. Je höher der Gehalt einer Butter an Nichtfett ist und je weniger sorgfältig die Aufbewahrung ausgeführt wird, desto schneller vollzieht sich die Weiterentwicklung der Ranzidität. Was andere Fette anbelangt, so stimmen die Grenzen für die Erkennung von ranzigem Oleomargarin und ranziger Margarine durch den Geschmack mit denen von Butter und Butterschmalz überein; bei Schweinefett scheint der ranzige Geschmack noch bei einem niedrigeren Ranziditätsgrade als 5 deutlich hervorzutreten. Auf Grund beobachteter Gesundheitsstörungen beanstandet die Nürnberger Untersuchungsanstalt Fette bei einem Ranziditätsgrade von 8. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayr. Vertr. d. angew. Chemie, p. 85: **19**, 1889. p. 1046; **134**, 1889. p. 653.)

Digitized by Google

Ueber eine *Butter*, welche mit scharf umgrenzten Partien von *grasgrüner Färbung* durchzogen war, berichtete Th. Kyll. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die grüne Färbung von massenhafter Entwickelung einer zu den Palmellaceen gehörigen grünen Alge, Pleurococcus vulgaris, herrührte. Wahrscheinlich war die Alge durch das bei der Bereitung der Butter angewandte Waschwasser in dieselbe hineingerathen und entwickelte sich weiter in dem Wasser der Butter, welches reichlich vorhanden war und hinlänglich Nährstoffe bot. (durch **134**, 1889. p. 493.)

Fleisch und Fleischconserven.

Ueber ein — *nicht mit Fuchsin* — *künstlich gefärbtes gehacktes Fleisch* theilte C. Bischoff Folgendes mit: Das Fleisch sah schon äusserlich verdächtig aus und zeigte beim Zertheilen und Zerdrücken heller und dunkler gefärbte Streifchen. Alkohol, ebenso Amylalkohol nahm keine Spur eines Farbstoffes auf. Als nun das Fleisch in verdünntes wässeriges Ammoniak gelegt wurde, blasste der normale Fleischfarbstoff ab und lebhaft carmoisinroth gefärbte Fleckchen und Streifchen kamen zum Vorschein. Beim längeren Stehen in dem Ammoniakwasser wurde der normale Farbstoff ausgezogen und blieb das Fleisch an den künstlich gefärbten Stellen carmoisinfarben zurück. Der künstlich zugesetzte Farbstoff wurde mit Salzsäure prächtig orangegelb; er verhielt sich wie Cochenillefarbstoff. (durch **134**, 1889. p. 291; **130**, 1889. p. 167.)

Ueber *Psorospermien und Sarcosporidien im Schweinefleisch* von G. Marpmann. (**36**, 1889. p. 161; **130**, 1889. p. 165.)

Ueber Psorospermien von Karsten s. **36**, 1889. p. 197.

Leicht erkennbares Merkzeichen der Fäulniss. Frisches Fleisch besitzt eine deutlich ausgesprochene saure Reaction; unter dem Einflusse von Fäulnissbacterien wird dieselbe alkalisch, was mit empfindlichem Lackmuspapier nachzuweisen ist. Auch für die Prüfung von Würsten, Pökelfleisch u. s. w. ist Lackmuspapier mit Vortheil zu verwenden. (D. Medic.-Ztg. 1889. p. 763; **36**, 1889. p. 680.)

Fleischbrei. Die Verabreichung des bei gewissen Krankheitserscheinungen unentbehrlichen rohen Fleisches in Form eines Fleischbreies empfiehlt P. Carles. Ca. 100 g rohes Rindfleisch werden auf einem Hackbrett vermittelst eines Messers zu Brei geschabt, letzterer mit einigen Löffeln fetter Bouillon verdünnt und mit Hülfe eines Löffels durch ein Haarsieb getrieben, wobei die Fasern und Sehnen zurückbleiben. Der so erhaltene, durch Bouillon verdünnte Fleischbrei ist, wenn auch passend gewürzt, in Folge seines Aussehens und Geschmacks zur dauernden Verabreichung noch nicht geeignet. Durch Zusatz einiger Löffel voll zarten Linsen- oder noch besser Erbsenbreies werden sowohl Aussehen und Geschmack als auch Geruch des Präparats dermassen verändert, dass ein die Zusammensetzung des Präparats nicht Kennender durch sein Geschmacksorgan die Anwesenheit

Digitized by Google

von rohem Fleissh nicht entdecken wird. Verfasser zieht die Verabreichung des auf obige Art hergestellten Fleischbreies allen Fleischpulvern und Fleischpeptonen des Handels vor, und da bekanntlich sehr viele Patienten gegen rohes Fleisch einen Widerwillen haben, so könnte diesen der Genuss von rohem Fleisch in Form obigen Fleischbreies erleichtert werden. Vor der Verabreichung wird der Fleischbrei durch heisses Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht, ein Erwärmen auf freiem Feuer sowie auch in siedendem Wasser ist unstatthaft. (**75**, 1889. XX. p. 88; **19**, 1889. p. 908; **36**, 1889. p. 481.)

Bouillonkapseln von Quaglio enthalten nach C. Bischoff alle wesentlichen Bestandtheile der Fleischbrühe (die Extractivstoffe des Fleisches), Fett, Gewürze, Kochsalz in Gelatinekapseln eingeschlossen. Je eine Bouillonkapsel soll zur Bereitung einer Tasse Fleischbrühe genügen, indem sie einfach in heissem Wasser aufgelöst wird. (**36**, 1889. p. 243.)

Die *Zusammensetzung der Fleischextracte und sog. flüssigen Fleischextracte (Bouillonextracte)* ist nach R. Sendtner wie folgt:

		Wasser.	Asche.	Organische Substanz.	Stickstoff.	In 80% Alkohol löslich.	Chlorgehalt der Asche.
Liebig's Extract. Fray Bentos		18,79	23,02	58,19	8,00	61,85	10.00
Pastoril Fleischextract		15,50	26,23	58,27	—	61,74	—
Pisoni's Extract of Meat		17,34	19,68	62,58	—	64.68	—
Kemmerich's Argentinisches Fleischextract		18,88	19,46	61,66	—	59,06	—
Cibils' Extract. carnis.		19,41	26,44	54,15	—	62,86	21,32
Saladero Concordia		21,88	15,85	62,27	9,64	58,29	—
Peptone de viande Kemmerich		34,27	7,71	58,02	9,37	28,40	—
Cibils' Hermanos	Alle flüssig	64,13	18,29	17,58	2,10	34.28	44,45
Kochs' Pepton-Bouillon	Alle flüssig	59,58	15,88	24,54	3,66	32,78	43,19
Kemmerich's cond. Fleisch-Bouillon	Alle flüssig	62,59	17,06	20,35	3,14	29,32	44,97
Maggi's Bouillon Extract	Alle flüssig	68,64	23,80	7,56	1,29	25,79	57,23
Bouillon cond. Morri's Canning & Co.	Alle flüssig	64,24	13,40	22,36	—	29,87	—

Die sogenannten flüssigen Fleischextracte haben sich wegen ihrer leichten Verwendbarkeit leicht eingebürgert, ihre leichte Löslichkeit verdanken sie eben ihrem grossen Wassergehalt, der aber beim Einkauf auch mit bezahlt werden muss. Cibils' flüssiges Extract besitzt im Vergleich mit den übrigen Lösungen nach Sendtner entschieden Vorzüge, es besitzt den specifischen Bouillongeschmack und ist angenehm salzig. Aehnlich ist Kemmerich's Fleisch-Bouillon und Morri's Bouillon, während Kochs' Pepton-Bouillon trotz des Gewürzes fade schmeckt. Alle Lösungen zeigen mehr oder minder flockige Ausscheidungen, und zeigen sich auch Krystalle des dreibasischen Calciumphosphates ($Ca_3P_2O_8$). Maggi's Präparat giebt eine beinahe klare, jedoch wenig schmack-

Digitized by Google

hafte Suppe. — Gewöhnlich genügen zur Herstellung einer Suppe von 1/4 Liter 2 Theelöffel der Solutionen. Der eigentliche Extractgehalt lässt sich aus dem Gehalt an Stickstoff berechnen, so dass, wenn wir für Maggi 1 aufstellen, man folgende Werthe erhält: Cibils 1,62; Kemmerich 2,43; Kochs 2,84; Liebig 6,20. Ferner giebt der Chlorgehalt der Asche einen Maassstab für das zugesetzte Kochsalz. Zieht man den Chlorgehalt der normalen Fleischextract-Asche mit 10 % von den ermittelten Chlormengen ab und berechnet man den bleibenden Rest auf Kochsalz, so ergiebt der Kochsalzzusatz für Cibils 56,7; Kochs 54,69; Kemmerich 52,68; Maggi 77,83 %; hiernach berechnet sich der Zusatz an Kochsalz in der Lösung für Cibils 10,7; Kochs 8,68; Kemmerich 8,99; Maggi 18,52 %. (**51**, 1889. p. 199; **36**, 1889. p. 479; **99**, 1889. p. 734; **130**, 1889. p. 210.)

H. Röttger macht auf die *Fehlerquellen* der Liebig'schen Vorschrift für die Untersuchung von Fleischextracten aufmerksam und theilt den Weg mit, welchen er bei der Analyse von Fleischextracten einschlägt. Der Alkoholextract wird nach der Liebig'schen Methode bestimmt, jedoch wird öfter ausgewaschen und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das alkoholische Filtrat wie die wässerige Lösung des Rückstandes werden auf ein bestimmtes Volumen gebracht und sodann in abgemessenen Portionen Extract, Asche und Stickstoff bestimmt, aus welchen Zahlen sich dann der Gesammtextract, die Gesammtasche und der Gesammtstickstoff durch Addition ergeben, die gesammtorganische, alkohollösliche und wasserlösliche Trockensubstanz durch Rechnung finden lassen. Aus den so zusammengestellten Zahlen lassen sich dann verschiedene Beziehungen ersehen, die bei dem Bilde der Liebig'schen Fleischextractanalyse nicht zum Ausdruck gelangen. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayr. Vertr. d. angew. Chemie, p. 94; **19**, 1889. p. 1046; **124**, 1889. p. 625.)

Chemische Untersuchung von Fleisch-, Wild- und Fleischgemüseconserven aus der Fabrik von Heinrich Goegginger in Riga von R. Thal. (**133**, 1889. p. 449, 465, 484, 497, 519, 530. 545.)

Pepton. Nach C. Rüger bringt auf Vorschlag von J. König J. Cibils Papaya-Fleischpepton in den Handel, welches durch Einwirkung des Secretes der Drüsenbläschen der Blüthen oder des Saftes der Früchte des Papaw-Baumes auf reines Fleisch dargestellt wird. Geruch und Geschmack dieses Peptons sind angenehm. Dasselbe enthält:

Wasser	31,5 %
Salze	12,2 „
Org. Stoffe	56,2 „
dar. lösl. Eiweiss	12,5 „
Parapeptone	5,2 „
Peptone	38,6 „

(**18**, 1889. p. 317.)

Ueber die Untersuchung der Handelspeptone von J. König und W. Kisch siehe p. 430.

Digitized by Google

Die *chemische Untersuchung verschiedener im Handel vorkommender Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren* hat E. Polenske ausgeführt. The Real Australian Meat Preserve, eine fast farblose, klare, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,038 bei 20° C. enthält im Liter: 11,08 g Calciumoxyd, 46,33 g schweflige Säure, 0,39 g Eisenoxyd und Thonerde, 0,52 g Kieselsäure und Alkalien. — The Real American Meat Preserve enthält dieselben Bestandtheile, wie die vorhergehende, jedoch in so grosser Menge, dass sich bereits krystallinische, aus schwefligsaurem Kalk bestehende Krusten abschieden. Das specifische Gewicht betrug 1,0842 bei 20° C. In 1 Liter dieser Flüssigkeit wurden gefunden: 26,42 g Calciumoxyd, 89,60 g schweflige Säure, 1,80 g Eisenoxyd und Thonerde, 1,30 g Kieselsäure und Alkalien. — Conservirungsflüssigkeit für Wurstgut, eine schwach opalescirende, geruchlose, sauer reagirende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,0605 bei 20° C., enthält im Liter: 33,40 g Kaliumnitrat, 27,50 g Borsäure, 50,00 g Glycerin (annähernd). — Präservirungsalz von R. Liesenthal in Köln „nicht röthend", ein geruchloses, alkalisch reagirendes Salzgemenge, enthält: 48,40 Borax mit 39,00 Krystallwasser, 3,44 Natriumchlorid, 9,10 % Natriumbicarbonat. — Präservirungssalz von R. Liesenthal in Köln „röthend", eine etwas feuchte, sauer reagirende Salzmasse, in der zahlreiche, perlmutterglänzende Schüppchen von Borsäure makroskopisch zu erkennen waren, enthält 28,34 Borsäure, 9,58 Natriumchlorid, 57,35 Kaliumnitrat, 4,50 % Wasser. — Präservirungssalz von Gebr. Gause, ein etwas feuchtes, krümliches, weisses, sauer reagirendes Salzgemenge, enthält: 29,70 Borsäure, 37,80 Kaliumnitrat, 26,70 Natriumchlorid, 5,50 % Wasser. — Amerikanische Schinkenpräserve. Haupt-Depot: F. Nietsch, Friedrichstr. 245, Berlin. Eine sauer reagirende Flüssigkeit von gelblicher Farbe und empyreumatischem, dem Theerwasser vollkommen ähnlichem Geruch, specifisches Gewicht bei 15° C. 1,049, enthält im Liter: 70,0 Kalialaun, 21,4 g Kaliumnitrat. — Stuttgarter Conservirungsflüssigkeit für Fleisch. Agent: P. Burg, Koppenstrasse 30, Berlin. Eine sauer reagirende, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit von gelblicher Farbe und dem specifischen Gewicht 1,075 bei 16° C., enthält im Liter: 0,103 arsenige Säure, 5,500 Natriumchlorid, 41,940 phosphorsauren Kalk, 0,440 Eisenoxyd und Thonerde, 37,440 schweflige Säure, 6,050 g freie Phosphorsäure. — Einfaches Conservesalz der Hagener Conservesalzfabrik. Ein weisses, etwas feuchtes, in Wasser mit geringer Trübung (Calciumborat) lösliches, alkalisch reagirendes Salzgemenge. Es wurden in demselben neben Spuren von Kalk, Eisenoxyd und Thonerde gefunden: 21,95 Borax mit 13,30 Krystallwasser, 33,19 Kaliumnitrat, 32,04 % Natriumchlorid. — Dreifaches Conservesalz der Hagener Conservesalzfabrik. Ein feuchtes, weisses, in Wasser mit geringer Trübung

Digitized by Google

lösliches, alkalisch reagirendes Salzgemenge, in welchem neben Spuren von Kalk, Eisen und Thonerde gefunden wurden: 0.80 Natriumchlorid, 55,50 Borsäure, 29,00 Borax mit 14,70 % Krystallwasser. — Wickersheimer'sche Flüssigkeit zur Conservirung von Nahrungsmitteln. Fast farblose, wässerige, schwach opalescirende, dickliche, sauer reagirende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1,0995 bei 20° C. In 1 Liter derselben wurden gefunden: 52,3 Borsäure, 18,25 Natriumchlorid, 22,80 Salicylsäure, 7,20 Natriumoxyd (an Salicylsäure gebunden), 250,00 g Glycerin (annähernd). Das Glycerin ist theilweise als solches, theilweise als Glycerinborat vorhanden. (Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes V. p. 364; **134**, 1889. p. 284; **36**, 1889. p. 389; **133**, 1889. p. 383; **101**, 1889. p. 145; **130**, 1889. p. 122.)

Mehl. Brod.

Die Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betreffend die *Untersuchung und Beurtheilung von Mehl, Teigwaaren und Brod*, sind veröffentlicht in **116**, 1889. p. 177.

Bei Versuchen, wissenschaftliche Grundlagen für die *Backfähigkeit der Mehle* zu erlangen, hat A. Hilger keinen greifbaren Erfolg erzielt. Die Feststellung der Säure- und Maltosemengen, sowie diejenige der Diastasewirkung bei 60° C. hat bei der Beurtheilung der Backfähigkeit nur untergeordneten Werth. Wie sich der Kleber resp. die stickstoffhaltige Substanz überhaupt verhält, soll noch später untersucht werden. Die sog. Aleurometer, welche bereits hier und da Anwendung gefunden haben, können wohl für gewisse praktische Zwecke Vergleichswerthe liefern, dagegen wissenschaftlich nicht befriedigen. (Verhandl. d. Vers. bayr. Vertreter der angew. Chemie in Würzburg 1889. p. 121; **36**, 1889. p. 304.)

Versuche mit Alaunbackpulver und über die Wirkung der im Brode verbleibenden Rückstände desselben auf die Verdauung; von J. W. Mallet. (**37**, 1888. p. 276; **130**, 1889. p. 64.)

Ueber *Aufbewahrung und Austrocknung der Mehle* hat Bousson Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse folgende sind: Die Mehle sind fortwährend der zersetzenden Einwirkung von Organismen unterworfen. Diese Organismen sind mikroskopischer Natur und vermögen in kürzester Zeit und auf das gründlichste die Mehle zu verändern. — Die Mehle müssen derart gereinigt werden, dass sie niemals mehr als 25 % Kleie enthalten, weil auch die Bestandtheile der letzteren die Stabilität der Mehle beeinflussen. — Die Mehle können eine Stunde lang eine Temperatur von 100° ertragen, ohne dass der Kleber seine zur Brodbereitung erforderlichen Eigenschaften einbüsst. — Das Trocknen der Mehle bietet eine Garantie für die Haltbarkeit derselben und wirkt gleichzeitig sterilisirend und entwässernd. — Während des Trockenprocesses muss das Mehl fortwährend umgeschaufelt

Digitized by Google

werden. — Die Conservemehle dürfen nicht mehr als 5 % Naturfeuchtigkeit enthalten und müssen in luftdicht verschlossenen Kisten aufbewahrt werden. Das Einpacken in die Kisten muss unmittelbar nach der Entwässerung geschehen, jedoch nicht eher, als bis die Temperatur des Mehles auf 35—40° gesunken ist. (**75**, XX. 1889. p. 61; **19**, 1889. p. 909.)

Zur *Feststellung der Acidität der Mehle* rührt V. Planchon 5 g Mehl nach und nach mit 50 cc kochenden Wassers an, lässt einige Minuten stehen, setzt Phenolphtaleïn hinzu und titrirt die homogene Masse mit $^1/_{20}$-Normalalkali unter fortwährendem Rühren. Die gefundene Acidität wird auf Normalschwefelsäure umgerechnet. Verf. hat ferner festgestellt, dass die Acidität des mit Wasser angerührten Mehles sich in den ersten Stunden nicht wesentlich vergrössert; sie nahm für 100 g Mehl in den ersten vier Stunden von 0,11 bis 0,113 g (H_2SO_4) und von da bis zu 48 Stunden auf 0,145 % zu. Hier war schon eine merkbare Veränderung in der Beschaffenheit des Mehles sichtbar. Die Mehle geben weder an Wasser noch an Alkohol ihren ganzen Säuregehalt ab, vielmehr muss man, um die gesammte Säure auszuziehen, zu diesem Zwecke mit Alkali behandeln und letzteres zurücktitriren. (**32**, 1889. No. 20; **36**, 1839. p. 712.)

Zur *quantitativen Bestimmung von Cellulose im Mehl* schlägt Balland folgende Modification der Millon'schen Methode vor: 25 g Mehl werden in einer Porzellanschale mit 150 cc angesäuerten Wassers (1,0 rauchende Salzsäure auf 20,0 Wasser) angerührt, 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt und auf ein befeuchtetes Filter gebracht. Nach dem Abtropfen wird der Rückstand vom Filter entfernt, in die Schale zurückgebracht und 15 bis 20 Minuten lang mit 100 cc einer Lauge gekocht, welche 1,0 Aetzkali auf 10,0 Wasser enthält. Hierauf wird das Ganze wiederum auf ein Filter gebracht, das Schälchen mit der erwähnten Mischung nachgespült und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, bis der laugenhafte Geschmack verschwunden ist. Man wiederholt das Auswaschen mit Alkohol und hierauf mit Aether. Der Rückstand ist reine Cellulose; dieselbe wird getrocknet und gewogen. (**75**, 1888. T. 18. p. 600; **36**, 1889. p. 138; **130**, 1889. p. 85.)

Zur *Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl* liefert bekanntlich die mikroskopische Betrachtung der Haare von der Spitze des Weizen- und Roggenkornes einen sehr guten Anhalt. Wenn man hiervon auch bei der um vieles schwierigeren Untersuchung von Backwaaren Nutzen ziehen will, verfährt man nach P. Soltsien am besten folgendermaassen: Von dem zerkleinerten Gebäck wird eine grössere Menge mit wenig Wasser unter allmäligem Zusatz von Salzsäure und Kaliumchlorat in einem hohen engen Becherglase so weit zerstört, bis die Masse ganz dünnflüssig und hell geworden ist und vorhandenes Fett sich auf der Oberfläche abscheidet. Falls zu wenig Fett vorhanden ist, wird etwas reines Butterfett hinzugefügt. Das Ge-

Digitized by Google

misch wird mit heissem Wasser stark verdünnt, kräftig durchgerührt und dann vollständig erkalten gelassen. Das erstarrte Fett, welches den grössten Theil der in dem Gebäck vorhanden gewesenen Haare in sich schliesst, wird nun mikroskopisch untersucht, indem man kleine Partikelchen davon zwischen zwei Objectgläser bringt und diese erwärmt, das Fett wird flüssig und es lässt sich nun sehr leicht aus der Structur der Haare erkennen, ob dieselben vom Weizen- oder Roggenkorn herrühren, beziehentlich welche Art Mehl zur Herstellung des Gebäckes gedient hatte. (**134**, 1889. p. 313; **19**, 1889. p. 609.)

Zum Nachweise der Mahlproducte des Roggens in den Mahlproducten des Weizens verwendet F. Benecke die blaue Färbung der Kleberkörner des Roggens. (Landw. Versuchsstation 1889. 36. p. 337.)

Weizen, welcher zum Zweck seiner Wertherhöhung geölt ist, lässt sich nach H. Weigmann von ungeöltem dadurch am besten unterscheiden, dass man ihn mit Bronce oder besser noch mit Curcumapulver schüttelt, wobei sich der geölte Weizen mit beiden Pulvern überzieht, welche beim Reiben mit trockenem Filtrirpapier fest haften bleiben, während bei ungeöltem Weizen aller Staub leicht abgerieben wird und nur in der Kerbe und den Grannen etwas haften bleibt. Ebenso ergiebt das Abwaschen bezw. Ausziehen mit Aether und Bestimmung des Extractes gute Resultate. Weniger zweckmässig ist dagegen die sogenannte Kampherprobe, welche darin besteht, dass man auf die Oberfläche eines mit Wasser gefüllten Becherglases etwas Kampherpulver streut, wobei die Kamphertheilchen in lebhaft rotirende Bewegung gerathen, welche sofort aufhört, sobald man geölten Weizen in das Glas giebt, aber bestehen bleibt, falls der Weizen ungeölt ist. Erstere zwei Methoden ergaben ziemlich übereinstimmende Resultate, weniger günstige die Kampherproben. Immerhin ist es aber zweckmässig, um ein sicheres Urtheil zu gewinnen, Gegenproben anzustellen mit selbstgeöltem Weizen, aus nicht geöltem dargestellt, und die Resultate mit denen der fraglichen Sorten zu vergleichen. (**38**, 1888. p. 1358; **19**, 1889. p. 36.)

Zur *Prüfung des Brodes auf einen Gehalt an Alaun* empfiehlt Schumacher-Kopp neben der bekannten Campecheholzprobe noch einen frisch bereiteten wässerigen Auszug von Limaholz (Costarica-Rothholz), sowie eine 1%ige alkoholische Alizarinlösung. Alaunfreies Brod wird mit diesen Reagentien gelb bis gelbbraun gefärbt; alaunhaltiges Brod wird durch Campecheholztinctur blau, durch Limaholzauszug oder Alizarinlösung fast sofort schön roth. Kupferhaltiges Brod giebt mit Limaholz und Alizarin fast dieselbe Reaction, nur in etwas weniger empfindlicher Weise. (**38**, 1889. p. 433; **130**, 1889. p. 99; **36**, 1889. p. 390; **133**, 1889. p. 347.)

Ueber eine *eigenthümliche Brodkrankheit* berichten Kratschmer und Niemilowicz. An Grahambrod wurde eine eigenthümliche Verderbniss (Umwandlung in bräunliche, klebrige, fadenziehende

Digitized by Google

Masse von eigenthümlichem Geruch) wahrgenommen. Als Ursache wurde der gewöhnliche Kartoffelbacillus (Bacillus mesentericus vulgatus Fr.) erkannt. Derselbe kann auf stark saurem Brode nicht gedeihen, sondern nur auf solchem von schwach alkalischer Reaction. (durch **36**, 1889. p. 719.)

Avenacia, ein neues von Rademann hergestelltes Nährmittel für Erwachsene, ist ein Hafermehl, welches nach der Analyse von Stutzer in 100 g enthält: Fett 7,13 g, Proteïn 14,56 g, stickstofffreie Stoffe (Dextrin u. dergl.) 66,23 g, Cellulose 1,53 g, Feuchtigkeit 7,39 g, Salze 3,16 g. Wie man aus dieser Analyse ersieht, ist die Zusammensetzung eine den physiologischen Anforderungen entsprechende, und es lässt sich die Nahrhaftigkeit wie die leichte Verdaulichkeit des Präparats a priori annehmen, sofern es für die passenden Fälle vorbehalten bleibt. (**134**, 1889. p. 616; **36**, 1889. p. 682.)

Malto-Pepton, ein neues Präparat, wird von Brunn nur aus pflanzlichen Rohmaterialien hergestellt. Es soll hierbei der Kleber durch das bei der Brodteiggährung sich bildende Ferment in Pepton umgewandelt werden. Das Malto-Pepton soll einen recht angenehmen Geschmack besitzen, welcher dem des Fleisch-Extractes einigermassen ähnlich ist; Antiseptica enthält es nicht, da es an sich durchaus haltbar ist. Als nicht zu unterschätzende Eigenschaft des Malto-Peptons wird das Freisein von Kali-Salzen hervorgehoben. Seine Verwendung findet dasselbe als Nahrungsmittel wie andere Peptonpräparate, ferner im Haushalte zur Bereitung von Suppen etc. (d. **36**, 1889. p. 109.)

Zur *Untersuchung der Nudeln auf fremde Farbstoffe* werden nach L. Cavedoni 100 g getrocknet, gepulvert und mit 200 g Alkohol 36 Stunden extrahirt; das Filtrat wird auf 100 cc eingedampft. Bei Gegenwart von Safran ist der Auszug gelb und hat den charakteristischen Safrangeruch; bei Curcuma den der Curcuma. Zum weiteren Nachweis wird ein Streifen Filtrirpapier zuerst in die Lösung, dann in ein Gemisch von Borsäure und Salzsäure getaucht und schliesslich mit Ammoniak behandelt. Färbt sich das Papier orangeroth, so ist Curcuma vorhanden. Auch Theerfarben gehen in den Alkoholauszug über: Martiusgelb wird daran erkannt, dass die wässerige Lösung des Verdunstungsrückstandes durch Salzsäure entfärbt wird; beim Neutralisiren mit Ammoniak tritt die gelbe Farbe wieder auf. (durch **124**, 1889. p. 372; **133**, 1889. p. 505.)

Kaffee.

Kaffee. A. Stutzer macht aufmerksam auf die im Handel vorkommenden künstlichen Kaffeebohnen. In Köln existiren zwei Fabriken, welche derartige Bohnen aus geröstetem Getreidemehl, dem irgend ein Bindestoff zugesetzt wird, fabriciren. Diese künstlichen Bohnen unterscheiden sich von den echten dadurch, dass die Vertiefung auf der inneren Seite zu gleichmässig her-

Digitized by Google

gestellt ist und dort die Ueberreste der Pergamenthaut fehlen. (**36**, 1888. p. 605.)

Diese Kunstbohnen unterscheiden sich, wie Stutzer anführt, nach den Versuchen Reitmair's von den echten Bohnen noch dadurch, dass sie in Aether sofort untersinken, während echte Bohnen in Folge ihres Fettgehaltes zunächst grösstentheils schwimmen. Werden Kaffeebohnen mit einer heissen, stark oxydirenden Flüssigkeit wie Königswasser u. s. w., behandelt, so werden die echten viel schneller entfärbt als die künstlichen. (**126**, 1888. p. 699; **19**, 1889. p. 279.)

Paul Gassen's Kunstkaffee, den gebrannten natürlichen Kaffeebohnen sehr ähnlich, enthält nach einer Bekanntmachung des Regierungspräsidenten zu Münster 2,26 Wasser und Feuchtigkeit, 2,78 Aetherextract, 27,58 Wasserextract, 11,47 stickstoffhaltige Bestandtheile, 1,94 Zucker, 1,77 Asche, 0,55 % Coffeïn. Gesundheitsschädliche Metalle sind nicht nachgewiesen worden. In der Glasur findet sich sehr viel (Eisen blaufärbender) Gerbstoff mit Harz. Der hohe Stickstoffgehalt rührt von Lupinen, das Coffeïn von Kolanüssen her. (**134**, 1889. p. 472.)

Paul Gassen's Kunstkaffee fand A. Portele wie folgt zusammengesetzt: 1,46 Wasser und bei 100° flüchtige Substanzen, 2,53 Asche, 13,93 stickstoffhaltige Substanzen, 3,80 Aetherextract, 15,83 aschenfreie Rohfaser, 62,45 sonstige stickstofffreie Extractivstoffe, 0,85 Gerbsäure, 0,71 Rohrzucker, 0,071 Coffeïn, 21,53 durch siedendes Wasser auslaugbare Stoffe, 50,02 durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker überführbare Substanzen. Nach der mikroskopischen Prüfung bestehen die künstlichen Kaffeebohnen hauptsächlich aus durch den Röstprocess stark deformirter Stärke, und dürfte zur Erzeugung neben Cerealienmehl das Mehl einer Leguminose (Lupinenmehl) verwendet worden sein. Das gefundene Coffeïn ist offenbar zugesetzt worden. Nach Form und Inhalt kann dieses Machwerk nur als ein wirkliches Verfälschungsmittel bezeichnet werden. In einem Gemisch von ganzen gerösteten wirklichen Kaffeebohnen und diesem Kunstproduct kann letzteres daran erkannt werden, dass sie, in Wasser geworfen untersinken. (**130**, 1889. 3. 221.)

T. F. Hanausek berichtet über künstliche, in Pest hergestellte Kaffeebohnen, welche steinhart sind, in Wasser erweichen und beim Erwärmen unter Braunfärbung der Flüssigkeit zerfallen. Leicht unterscheidbar sind sie von den echten Kaffeebohnen durch das Fehlen des hellen Innensamenhäutchens. Ausserdem findet sich längs der Contur der künstlichen Bohnen ein Pressrand, welcher das durch das Aufpressen des Formdeckels herausgedrückte Teigmaterial vorstellt. Die Hauptmasse dieser Bohnen besteht aus Weizenkleie, in der sich Gewebeelemente der schwarzen Fruchtschale des Pfeffers finden. (**130**, 1889. p. 3 u. 30; **134**, 1889. p. 237.)

J. König berichtet über einen in seinem Laboratorium untersuchten *Kunstkaffee*. Die Bohnen unterschieden sich äusserlich von hell gebrannten Kaffeebohnen höchstens durch ihre grosse

Digitized by Google

Regelmässigkeit. Die mikroskopische Untersuchung stellte jedoch fest, dass in den Bohnen sich nur Bestandtheile des Weizens vorfanden. Die Kunstkaffeebohnen waren aus geformtem Teig von Weizenmehl durch Rösten gewonnen. (**126**, 1888. p. 631; **19**, 1889. p. 38.)

Nach E. Fricke enthält der *Kunstkaffee* in neuerer Zeit wesentlich Lupinen. (**126**, 1889. p. 310.)

Sog. Congo-Kaffee (Samen von Cassia occidentalis), ein Kaffeesurrogat, welches im Aussehen gebranntem gemahlenen Kaffee ähnelt, aber einen Aufguss liefert, welcher äusserst herb und adstringirend schmeckt, enthielt nach E. Fricke 4,22 Wasser, 27,06 Rohproteïn, 1,19 Fett, 19,28 Holzfaser, 0,63 Gerbsäure, 3,25 Zucker und Dextrin, 39,74 Stärke u. s. w., 4,63 % Asche; Coffeïn war nicht vorhanden. (**126**, 1889. p. 121; **36**, 1889. p. 225; **19**, 1889. p. 329; **134**, 1889. p. 178; **130**, 1889. p. 124.)

M. Greinert fand in den Samen von Cassia occidentalis (Negerkaffee, Mogdadkaffee, Congokaffee) ebenfalls kein Coffeïn, aber in Uebereinstimmung mit Dietsch 0,04 % eines nicht krystallisirenden Alkaloïds. (**134**, 1889. p. 192.)

L. Reuter bestätigt, dass die Samen kein Coffeïn enthalten, spricht sich aber nicht darüber aus, ob überhaupt ein Alkaloïd vorhanden ist. Etwas genauer sind die Angaben über den im Congokaffee enthaltenen Farbstoff (ein Chromogen, wie es der Verfasser u. A. nennen), welches beim Extrahiren des mit Magnesia gemischten Pulvers der Samen durch Chloroform als braune Masse erhalten wird. Dieser Farbstoff der Cassia occidentalis ist entgegen den Mittheilungen des Wiener Stadtphysikates nicht identisch mit demjenigen der Cacaosamen. Der Verfasser giebt dafür nachfolgende unterscheidende Merkmale an, die für den Nachweis von Congokaffee überhaupt von Bedeutung sein dürften.

Reagens	Cacaofarbstoff	Cassiafarbstoff
Eisenchlorid	blau	unverändert
Kalihydrat	grün	violett sich lösend
Schwefelsäure, verdünnt .	roth	gelblich
Weingeist und Essigsäure .	violett	in Gelb übergehend mit grünlicher Fluorescenz
kaltes Wasser	fast unlöslich	ganz unlöslich
heisses Wasser	löslich	ganz unlöslich

(**51**, 1889. p. 217; **134**, 1889. p. 473.)

Beiträge zur Beurtheilung der Kaffee-Surrogate von C. Kornauth. Derselbe veröffentlicht Analysen von Cichorienkaffee und Feigenkaffee. (**130**, 1889. p. 210.)

Das *Glasiren der Kaffeebohnen*, d. h. das Ueberziehen der gebrannten Kaffeebohnen mit Zucker oder Sirup bezeichnet J. König als eine im Handelsverkehr nicht zu duldende Unsitte, da dadurch einerseits die schlechtere Qualität der Bohnen verdeckt werden kann, andererseits aber auch das Gewicht ver-

Digitized by Google

mehrt wird, sowohl direct, indem von 5—20 % Röstsirup, der aus gewöhnlichem Stärkezucker besteht, zugesetzt wird, wie auch indirect, da die Bohnen in Folge des Glasirens, wie Analysen dargethan haben, beim Brennen weniger Wasser verlieren. (**126**, 1888. p. 631; **19**, 1889. p. 38; **134**, 1889. p. 8.)

Nach A. Stutzer und O. Reitmair ist der Zusatz von Zucker und Sirup während des Brennens der Kaffeebohnen durchaus nicht, wie vielfach angenommen wird, für den Kaffee vortheilhaft, weil durch eine derartige Behandlung die Entfernung der brenzlichen Producte verhindert und das feine Aroma des Kaffees durch die brenzlichen Stoffe und durch den Geschmack des gebrannten Zuckers theilweise verdeckt wird. Verfasser verfahren bei der Untersuchung von gebranntem Kaffee derartig, dass 20 g ganze Kaffeebohnen in einem Literkolben mit 500 cc Wasser genau 5 Minuten lang heftig geschüttelt werden, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und die Flüssigkeit sofort filtrirt wird. Von dem Filtrat werden 50 cc in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, 2 Stunden lang bei 95—99° getrocknet, gewogen, verascht und nochmals gewogen. An organischen Extractivstoffen wurden gefunden im reinen Kaffee 0,44—0,72 %, bei gezuckertem Kaffee dagegen 1,81—8,18 %. Reine Kaffeebohnen geben beim Schütteln mit kaltem Wasser keinen Farbstoff ab, gezuckerte Bohnen färben dasselbe mehr oder weniger stark. Verfasser halten das Verfahren J. König's, mit heissem Wasser auszuziehen, für weniger empfehlenswerth, fanden auch nicht so grosse Unterschiede im Feuchtigkeitsgehalt der gezuckerten und nicht gezuckerten Bohnen. Um das Extract von Kaffeebohnen zu bestimmen, laugen Verfasser eine bestimmte Menge Bohnen, welche sich in einem gelochten Platintiegel befinden, mit heissem Wasser aus, trocknen den Tiegel bei 95—99° und bestimmen durch Wägung den Rückstand, wodurch dann durch Differenzbestimmung der Extractgehalt berechnet wird. Diese Methode führt schneller zum Ziele, als die directe Bestimmung des Extractes durch Eindampfen des zum Auslaugen verwendeten Wassers, weil die Flüssigkeit eine sehr grosse ist. (**126**, 1888. p. 701; **19**, 1889. p. 279.)

Thee.

Thee. Ueber eine *Verfälschung von Thee* durch Blätter und Blatttheile einer Camelienart, welche sehr geringe Spuren Theïn enthielten, wird berichtet in **134**, 1889. p. 493.

J. Moeller hat zwei Sorten von *Ziegelthee* (d. i. in Tafeln von Backsteinform gepresste Stücke) analysirt und gefunden:

	Asche	Extract	Gerbstoff	Theïn
im Blätterziegelthee	6,94	31,75	9,75	0,925
im Pulverziegelthee	8,03	36,10	7,90	2,324

Bemerkenswerth ist der hohe Theïngehalt. Verfasser fand den Aufguss des Ziegelthees nicht so wohlschmeckend, wie den

Digitized by Google

guter Theesorten, was er darauf zurückführt, dass der Ziegelthee nicht dem üblichen Röstverfahren unterlegen hat. (**130**, 1889. p. 25; **19**, 1889. p. 658; **36**, 1889. p. 330.)

Zur *mikroskopischen Untersuchung von Thee* befeuchtet P. Zipperer die Schnitte auf dem Objectträger mit einem Tropfen wässeriger Indollösung, legt das Deckgläschen auf und lässt einen Tropfen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,2 zutreten. Die verkohlten Zellmembrane färben sich schön roth. (7. Versamml. d. bayr. Vertreter d. angew. Chemie 1889. p. 64.)

Cacao. Chocolade.

Die *chemische Untersuchung von Cacaopräparaten* von Filsinger und Henking. Um über die Beschaffenheit eines Cacaofabrikates, speciell der verschiedenen Chocoladesorten Auskunft zu gewinnen, sind nach den Erfahrungen der Verfasser die folgenden Bestimmungen auszuführen: 1. Aschebestimmung. Uebersteigt das Ergebniss bei reinen Cacaomassen, bezw. entölter Cacao 5 %, und bei Chocoladen 2,5—3 %, so ist die Asche weiter qualitativ zu untersuchen. 2. Fettbestimmung. In dem abgeschiedenen und bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Fett sind zu ermitteln: Schmelzpunkt, Hübl'sche Jodzahl und Köttstorfer'sche Verseifungszahl. Lassen die Ergebnisse Zweifel obwalten, so sind noch die Aetherprobe nach Björklund und die Aether-Alkoholprobe nach Filsinger anzuschliessen. Die Nothwendigkeit, die letzteren beiden Proben anzustellen, wird indess nur ganz ausnahmsweise vorliegen. (Die Schmelzpunkte des Cacaofettes schwankten zwischen 32,1—33,6° C. Sesamöl, Erdnussöl u. dergl. flüssige Fette drücken den Schmelzpunkt herab, Zusätze von Rinder- und Hammeltalg erhöhen denselben. Die Jodzahl des Cacaofettes liegt zwischen 34 und 37,5; die Verseifungszahl schwankte zwischen 192—202, was gewiss zum grossen Theile auf unvermeidliche Beobachtungsfehler zurückzuführen sein wird. — 3. Zuckerbestimmung. Das halbe Normalgewicht (13,024 g) einer sorgfältig hergestellten, durch Raspeln oder Schaben gewonnenen Durchschnittsprobe wird in einem 100 cc-Kolben mit Wasser von Zimmertemperaturs unter häufigem Schütteln aufgeweicht, durch Bleiessig (unter Vermeidung eines Ueberschusses) die Lösung geklärt, zu 100 cc aufgefüllt, nach dem Absetzenlassen durch ein trockenes Filter abfiltrirt und im 200 mm-Rohre mittelst des Apparates von Ventzke und Scheibler oder des Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch und des grossen Wild'schen Polaristrobometer polarisirt. Die Resultate sind genau und können schnell ermittelt werden. Da man in den Cacaobohnen, bezw. der zur Chocoladefabrikation verwendeten Cacaomasse, durchschnittlich 50 % Fett annehmen kann, so ergiebt die Differenz aus der Summe des Zuckers und des Fettes von 100 den Gehalt an sog. fettfreier Cacaomasse und bei Chocoladen mit Mehlzusatz einschliesslich dieses, aus welchen

Digitized by Google

Zahlen nicht selten schon wichtige Schlüsse bezüglich eines Fettzusatzes überhaupt abgeleitet werden können. — 4. Mikroskopische Untersuchung. Dieselbe ist das einzige Mittel für den Nachweis fremder vegetabilischer Stoffe und besonders der verschiedenen Mehlsorten. Die Prüfung ist in einer entfetteten und darauf durch kaltes Wasser von der Hauptmasse des Zuckers befreiten Durchschnittsprobe vorzunehmen. (**126**, 1890. p. 124.)

Gewürze.

Künstliche Gewürznelken fand T. F. Hanausek zusammengesetzt aus Weizenmehl, gemahlener Eichenrinde und einer kleinen Menge gemahlener ächter Gewürznelken; sie werden wahrscheinlich in der Weise fabricirt, das aus den Pulvern zunächst ein Teig hergestellt wird, dieser wird durch Pressen in die Form der Nelken gebracht und zuletzt noch schwach geröstet. Die Fälschung lässt sich leicht schon daran erkennen, dass die einzelnen Nelken nicht zähe wie echte, sondern sehr spröde sind; man findet daher sehr viel Bruchstücke unter denselben. Ferner sind die Pressnähte deutlich zu sehen. Weicht man die Nelken ein und untersucht sie hierauf mikroskopisch, so ist die Fälschung sehr leicht nachzuweisen. (**130**, 1889 p. 121; **134**, 1889. p. 429; **36**, 1889. p. 462.)

Pfeffer. J. N. Zeitler fand bei der Untersuchung von 10 Proben schwarzen Pfeffers folgende Resultate:

	Minimum	Maximum	Mittel
Wasser	10,97	12,48	12,00
Extract	10,41	13,93	12,32
Asche	3,73	7,93	5,64
In Salzsäure unlösliche Asche	0,10	1,86	0,76
In Salzsäure lösliche Asche auf Asche berechnet.	2,75	25,35	11,80

(d. **32**, 1888. p. 1514; **19**, 1889. p. 323.)

Analysen von Pfeffersorten hat auch W. Johnstone angestellt. 100 Körner schwarzen Pfeffers wiegen bei Acheen 5,1976 g, Alleppy 3,8438 g, Kampoot 4,544 g, Lampong 3,5410 g, Penang 3,9028 g, Siam 4,2776 g, Singapore 4,5338 g, Tellicherry 4,4421 g, Trang 4,8101 g. 100 Körner weissen Pfeffers wiegen bei Penang 4,9360 g, Siam 5,1441 g, Singapore 4,6936 g. Der Aschengehalt der schwarzen Pfeffersorten bewegt sich zwischen 3,51 und 4,66 %, derjenige der weissen Pfeffersorten zwischen 1,07 und 2,47 %. Langer Pfeffer gab 7,57, Pfefferschaalen gaben 16,34 % Ache. An ätherischem Oel gab Penang 0,89, Alleppy 1,87, weisser Penang 0,53, w. Siam 1,41, w. Singapore 1,14 %. Piperin wurde gefunden bei den schwarzen Sorten: Acheen 12,21, Alleppy 13,03, Lampong 11,05, alle übrigen enthielten weniger als 9, Trang sogar nur 5,51 %. Die weissen Sorten zeigten constanteren Piperingehalt, nämlich: Penang 8,87, Siam 7,79, Singapore 8,66 %. An präformirtem Piperidin will er in den

Digitized by Google

schwarzen Pfeffersorten etwa 0,56 (in den Schaalen 0,74), in den weissen Pfeffersorten etwa 0,32 % gefunden haben. (Analyst 1889. p. 42; **134**, 1889. p. 397; **36**, 1889. p. 358.)

Zwanzig aus verschiedenen amerikanischen Städten stammende Pfeffersorten wurden von J. E. Stevenson einer physikalischen und chemischen Prüfung unterworfen. Es wurden von jeder Sorte der Feuchtigkeits-, Aschen-, Piperin- und Harzgehalt bestimmt. Ein reiner Pfeffer soll demnach aufweisen einen Piperin- und Harzgehalt von mindestens 4,5 %, einen Aschengehalt von nicht mehr als 6 %, sowie einen Feuchtigkeitsgehalt von 9—12 %. Der Feuchtigkeitsgehalt der Substanz wurde durch Austrocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt. Zur Bestimmung des Piperin- und Harzgehaltes wurden je 10,0 Substanz mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug in einem gewogenen Glase verdampft. Je 2,0 Pfeffer im gewogenen Tiegel vorsichtig verascht, ergaben den Aschengehalt. In der Asche konnten Spuren von Eisen nachgewiesen werden. Natürlich genügt die Bestimmung dieser drei Punkte nicht zum Nachweis der Echtheit einer Pfeffersorte, sondern es ist noch eine genaue mikroskopische Untersuchung unerlässlich. (**6**, 1888. Vol. 60. p. 481; **19**, 1889. p. 43.)

Eine Zusammenstellung der aus den neueren Arbeiten bekannt gewordenen *Analysen reiner*, *echter Pfeffersorten*, sowie anhangsweise zur Beurtheilung des Werthes oder Unwerthes dieser Analysen das Verfahren, nach welchem die Zahlen erhalten wurden, veröffentlichte Röttger. (**18**, Bd. 9. S. 362.)

Ueber den *Nachweis von Verfälschungen, besonders der Oeltrester*, *im gemahlenen Pfeffer* berichtete P. L. Jumeau. Ausser einer genaueren mikroskopischen Prüfung, die zum Nachweis gewisser anderer Verfälschungen (wie z. B. stärkemehlhaltiger Stoffe) unerlässlich ist, empfiehlt Verfasser noch die Ausführung der Jodprobe und die Bestimmung der Cellulose; letztere Bestimmung ermöglicht, annähernd die Quantität der beigemischten Oeltrester festzustellen. Jodprobe. Ein Gramm des ziemlich fein gepulverten Pfeffers wird in einem Porzellanschälchen mit einer Jodlösung (5,0 Jod in 100 cc einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Aether) angefeuchtet; der gleichmässig durchgeknetete Brei wird an der Luft getrocknet, zerrieben und das Pulver mit der Lupe oder mit freiem Auge geprüft. Reines Pfefferpulver liefert bei dieser Behandlung ein gleichmässiges, kastanienbraunes Pulver; enthält der Pfeffer fremde sclerenchymatische Elemente (der Oeltrester z. B.), so sind dieselben leicht, sogar mit unbewaffnetem Auge, als gelbgefärbte Punkte zu erkennen. — Die Bestimmung der Cellulose führt Verfasser anstatt mit Schwefelsäure mit Salzsäure aus. Zwei Gramm des im Luftbade getrockneten Pfeffers werden im Wasserbade bei einer Temperatur von 75° sechs Stunden lang mit 100 cc 5 %iger Salzsäure digerirt; man lässt absitzen, dekantirt die klare Flüssigkeit und wiederholt

Digitized by Google

dieses Verfahren in gleicher Weise noch einmal. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird im Dampfbade mit 100 cc 5 %iger Kalilauge behandelt, nach sechs Stunden auf ein gewogenes doppeltes Filter gebracht, mit kochendem Wasser nachgespült, mit 25 %iger Essigsäure, hierauf mit kochendem Wasser, dann mit kochendem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Die auf dem Filter zurückbleibende Cellulose wird bei 120° getrocknet und gewogen. Die vom Verfasser mit den verschiedensten Pfeffersorten, Oeltrestern etc. ausgeführten Cellulosebestimmungen ergaben folgende Werthe: Schwarzer Pfeffer Allepp 12,90 und 11,98; desgl. Tellicherry 13 und 11,83; desgl. Saïgon 11,78 und 12,71; desgl. Singapore 13,25 und 12,98; desgl. Sumatra 13,50 und 13,00; desgl. Java 11,40 und 12,98; desgl. Penang 12,22 und 13,12; desgl. du commerce 12,88; desgl. mélange 12,01 und 12,99. — Weisser Pfeffer Singapore 4,25 und 4,04; desgl. Siam 4,10 und 4,20; desgl. Penang 4,25 und 4,01; desgl. mélange 3,99 und 3,55. — Pfefferabfälle 28,7; 28,6 und 26,9. — Weisse Oliventrester 53,9 und 54,00. — Paradieskörner 18,5. — Cayennepfeffer 23,20. — Zur weiteren Controle empfiehlt Verfasser noch, die auf dem Filter gesammelte fein gepulverte Cellulose in einem Scheidetrichter auf eine Mischung von Wasser mit Glycerin von 1,15 spec. Gewicht aufzustreuen. Die Cellulose der Oliventrester sinkt zu Boden und kann abgelassen und nochmals für sich bestimmt werden. (**75**, 1889. XX. S. 442.)

Zum Nachweis einer *Fälschung des Pfeffers durch Oeltrester* empfiehlt Chevreau folgendes Verfahren. Als Reagens dient ein Gemisch von Anilin 1 : 3 gewöhnlicher Essigsäure. Wird reiner Pfeffer mit dieser Flüssigkeit befeuchtet, so wird das graue Pulver nicht weiter gefärbt; ist der Pfeffer jedoch mit Oeltrestern verfälscht, so erhält die Masse eine charakteristische Gelbfärbung, und man kann schon mit blossem Auge die braunen oder grauen Zellkomplexe des Pfeffers von den rein gummiguttigelb gefärbten Zellen der Oeltrester unterscheiden, wobei der Unterschied in den verschiedenen Farbenabstufungen eine annähernde Schätzung des Fälschungsmittels gestattet. Unter dem Mikroskope heben sich die charakteristischen langgestreckten sclerotischen Zellgebilde der Oeltrester von den mehr oder weniger abgerundeten des Pfeffers durch die deutliche goldgelbe Farbe ab, während das Eiweiss und die Stärke des Pfeffers ihr Aussehen nicht verändern. (Répert. de pharm. 45. S. 203.)

A. Wurster empfiehlt zum *Nachweis von Olivenreste* das Wurster'sche Dimethylparaphenylendiaminpapier; auf dieses gelegte Olivenreste werden roth. (**96**, 3. S. 8.)

Die von H. Unger angegebene Reaction zum *Nachweis der Paradieskörner im Pfeffer* (Violettfärbung des Perisperms des Samens durch conc. Schwefelsäure) wird nach H. Unger durch Furfurol verursacht. — Paradieskörner geben mit Wasser ausgekocht 3,90 % schwach aber angenehm nach Malz riechendes Extract ab. Dem Rückstande entzieht Weingeist 51,0 % sehr

Digitized by Google

scharfes, kratzendes Extract. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bleibt das scharfe Harz zurück, während das Filtrat Fehling'sche Lösung reducirt. Glühverlust war erst nach 6 maligem Erhitzen auf 110° constant = 10,89 % und auf wasserfreie Substanz bezogen = 2,97 % Asche. Ueber Schwefelsäure getrocknet war das Gewicht erst nach 40 Tagen constant = 9,83 % Wasser. Auf wasserfreie Substanz bezogen = 2,57 % Asche. Nach dem Austrocknen trat die Schwefelsäurereaction auch ein, nur langsamer. Bei einem dritten Versuch erhielt Verf. 2,78 % Asche. Die Asche enthielt: Spuren Mangan (wie wohl die Asche der meisten Zingiberaceen) und Eisen, wenig Kohlensäure, Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Kali oder Natron. (**134**, 1889. S. 348.)

Ueber den *Nachweis von Paradieskörnern im gemahlenen Pfeffer* nach Fabris. Jahresber. 1888. p. 504; auch **75**, 1889. T. 19. p. 76; **19**, 1889. p. 427.

Ueber eine ganz neuartige Verfälschung des ganzen schwarzen Pfeffers berichtet H. Weller. In dem Pfeffer waren kleine runde, bei näherer Betrachtung etwas hellere Körner nachzuweisen, welche sich durch ein viel höheres Gewicht als die Pfefferkörner auszeichneten und nach der chemischen Untersuchung als sogenanntes Bohnerz (81,53 % Eisenoxyd enthaltend) anzusprechen waren. (**38**, 1889. p. 1030; **36**, 1889. p. 531.)

T. F. Hanausek berichtet über die im Budapester Handel beobachteten *Pfefferverfälschungen*. Von 25 Proben war nur eine nahezu rein. Eine Probe war mit Getreidemehl versetzt; 2 Proben enthielten Brodkrümchen; 3 Proben Weizenkleie; 4 Proben Hirsekleie; 1 Probe Oelpalmkernkuchen; 1 Probe Weizenkleie und Kukuruz; 2 Proben Palmkernkuchen und Gramineenspelzen; 1 Probe Hirsekleie und Erbsenschaalen; 1 Probe Leguminosensamen und Gramineenspelzen; 2 Proben Weizenkleie, Hirsekleie und Raps; 4 Proben enthielten Bestandtheile der Kornrade. (**130**, 1889. p. 33 und 58; **134**, 1889. p. 238.)

Ein *neues Verfälschungsmittel für Pfeffer* besteht nach T. W. Stoddart aus einem innig-fein gemahlenen Gemisch von Reisstärke, Calciumcarbonat, schwefelsaurem Baryum und Bleichromat; von letzterem sind etwa 10 % in dem Gemenge enthalten. Zum Nachweis der Verfälschung schüttelt man die Probe mit Chloroform, wodurch die Mineralstoffe abgeschieden werden. Der Rückstand wird gut gewaschen und behufs Verdampfung des Chloroforms gelinde erwärmt. Hierauf setzt man etwas Natriumcarbollösung zu und lässt erkalten. Sodann werden einige Tropfen Aether, der mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt war, zugegeben und mit Salzsäure sorgfältig angesäuert, wodurch eine blaue Färbung leicht erhalten wird. Baryum und Blei werden in bekannter Weise ermittelt. (Analyst 1889. p. 37; **134**, 1889. p. 347 und 630; **19**, 1889. p. 659; **36**, 1889. p. 531.)

Ueber die *Pfefferfruchtspindeln* von T. F. Hanausek. Derselbe bringt die einzelnen Formelemente der Pfefferfruchtspindeln

Digitized by Google

durch Abbildung zur Ansicht, hält aber nur die charakteristisch geformten Haare derselben für geeignet, zum mikroskopischen Nachweis des Pulvers der Pfefferfruchtspindeln im Pfefferpulver zu führen. (**130**, 1889. p. 59 und 78.)

Ueber *künstliche Pfefferkörner*, welche aus Weizenkleie bestanden, berichtet T. F. Hanausek. (**130**, 1889. p. 31.)

Bier.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betreffend die *Untersuchung von Bier* von G. Ambühl und A. Bertschinger. Bei der Gehaltsangabe ist der Weingeist als „Alkohol" zu bezeichnen. Der bisher gebräuchliche Ausdruck „Extract" ist beizubehalten. Die im Bier nach Entfernung der Kohlensäure enthaltenen Säuren sind unter der Bezeichnung „Acidität" in promille als Milchsäure berechnet anzugeben. Mit Ausnahme der Acidität sind sämmtliche Bestandtheile (auch der Alkoholgehalt) in Gewichtsprocenten auszudrücken. Sofern die in Untersuchung gezogenen Mengen Bier abgemessen werden, sind die Resultate gemäss dem spec. Gewicht des Bieres umzurechnen. Stets auszuführen sind: Prüfung auf Geruch, Geschmack, Farbe, Klarheit; bei Trübung mikroskopische Untersuchung; Bestimmung des spec. Gewichts, des Alkohols, des Extractes, der Mineralbestandtheile und der Acidität; Berechnung der Stammwürze und des Vergährungsgrades. Eventuell sind zu bestimmen resp. nachzuweisen: Stickstoff, Phosphorsäure, Maltose, Dextrin, Glycerin, Essigsäure, Sulfate, Chloride, Kohlensäure, schweflige Säure, Salicylsäure, Borsäure und fremde Bitterstoffe. (**116**, 1889. p. 392.)

Die *Anforderungen, welchen reine Biere entsprechen müssen*, fasst Samelson in Folgendem zusammen: 1. Der Vergährungsgrad, den man aus zuckerfreier Stammwürze und Weingeist berechnet, muss mindestens 52° und darf nicht über 62° betragen. 2. Der Säuregrad, den man als Milchsäure berechnet, darf in 100 cc höchstens 0,27 g; 3. der Glyceringehalt in 100 cc höchstens 0,30 g betragen. 4. Der Aschegehalt soll höchstens 0,3 g in 100 cc ausmachen und 5. der Phosphorsäuregehalt nicht niedriger als 0,07 g P_2O_5 in 100 cc sein. (**38**, 1889. p. 757; **124**, 1889. p. 371; **99**, 1889. p. 679.)

Diesen Anforderungen, namentlich hinsichtlich des Vergährungsgrades tritt Windisch in der Wochenschrift für Brauerei 1889. S. 803 entgegen.

Einen *Entwurf zu Vorschriften über den Verkehr mit Bier hat das Kaiserliche Gesundheitsamt* in Berlin ausarbeiten lassen und den verschiedenen Landesbehörden zur Begutachtung übergeben. Er ist in der Allgemeinen Zeitschrift für Bierbrauerei veröffentlicht.

Die *Ursache der Biertrübungen* theilt H. Eckenroth ein in Hefe-, Bacterien-, Harz-, Eiweiss-, Stärke-(Dextrin-)trübungen. Die Hefetrübungen werden durch mikroskopische Prüfung erkannt, indem die wilden Hefearten, welche diese Trübungen ver-

Digitized by Google

anlassen, in sog. Gypsculturen eigenthümliche Sporenbildung zeigen. Die Bacterientrübung ist an einer Anzahl kleiner Pünktchen, welche eigenthümliche Lichtbrechungsverhältnisse zeigen, kenntlich. Die Harztheilchen, welche die Harztrübung verursachen, lösen sich in der Hansen'schen Flüssigkeit (gleiche Theile Aether und Alkohol). Eiweissartige Stoffe lösen sich in Kalilauge und Essigsäure. Die Stärketrübung zeigt sich darin, dass der durch Alkohol im Bier erzeugte Niederschlag mit Jodlösung eine Rothfärbung zeigt. (**130**, 1889. p. 249.)

Nach Schwackhöfer ist die *Verwendung von geschwefeltem Hopfen* nicht zu beanstanden, da hierdurch die seiner Zeit von der medicinischen Facultät der Universität zu Wien als zulässig bezeichnete Menge von 8 mg in 1 l Bier nicht erreicht wird. (Aus der Allg. Zeitung für Bierbrauerei 1889. S. 331.)

Fr. Pfeiffer hat untersucht, ob beim Kochen der Würze mit geschwefeltem Hopfen ebenso wenig *schweflige Säure* extrahirt wird, wie Herz beim Auskochen von geschwefeltem Hopfen mit Wasser im wässerigen Extract nachgewiesen hat. Aus seinen Versuchen schliesst Verfasser: 1. Die im Biere vorkommende schweflige Säure stammt nur zum geringsten Theile von geschwefeltem Hopfen, wenn von diesem überhaupt etwas in das Bier übergeht. 2. Dieselbe scheint vielmehr ein Gährungsproduct zu sein und tritt als solches sowohl in gährenden Bierwürzen wie auch in gährenden Zuckerlösungen auf. 3. Die Menge von schwefliger Säure in gährenden Flüssigkeiten nimmt mit dem Fortschreiten der Gährung zu. (Aus Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1889. S. 345 durch **130**, 1889. p. 225; **19**, 1889. p. 1046; **14**, 1889. p. 936; **133**, 1889. p. 586.)

Nach E. Chr. Hansen dürfen für die *Beurtheilung von Wasser als Brauwasser* nicht die üblichen bacteriologischen Methoden angewandt werden, weil es sich hier hauptsächlich darum handelt, wie sich die im Wasser vorhandenen Bacterien gegen Bier und Würze verhalten. Hansen hat gefunden, dass von diesen Bacterien nur wenige in der Würze und gar keine im Bier zu wachsen vermögen. (durch **19**, 1889. p. 852.)

Ueber Glycerinbestimmung im Bier s. Wein.

Einfluss des Lichtes auf Bier und Liqueure. Im verflossenen Jahre wurde darauf aufmerksam gemacht, dass Bier in farblosen Gefässen durch die Einwirkung des zerstreuten und noch mehr des directen Sonnenlichtes sehr bald einen unangenehmen Geruch und Geschmack annehme, weshalb es sich empfehle, Flaschenbier auf dunkelroth gefärbte Flaschen abzuziehen und zum Consum steinerne Deckelseidel allgemein zu benutzen. Th. Koller bestätigt dies und fügt hinzu, dass er einen gleichen ungünstigen Einfluss des Sonnenlichtes auch für die Liqueure während einer zweijährigen Beobachtungsdauer nachgewiesen habe. Er empfiehlt daher auch für Liqueure die Aufbewahrung in rothgefärbtem gewöhnlichen Glase. (d. **134**, 1889. p. 383.)

Digitized by Google

A. Hilger hat eingehendere Untersuchungen angestellt, inwieweit Bier sich in Flaschen, welche längere Zeit aufbewahrt werden, verändert, was bei der Beurtheilung eine Rolle spielen kann. Verfasser hat gefunden, dass Biere von normaler Beschaffenheit, welche unter genügenden Vorsichtsmassregeln gefüllt und namentlich bei nicht zu hoher Temperatur aufbewahrt wurden, längere Zeit unverändert bleiben, oder doch nur geringe Veränderungen, besonders in der Acidität, zeigen. (**18**, 1888. p. 445; **36**, 1889. p. 694; **19**, 1889. p. 280.)

Biercouleur. Infolge Trübewerdens von Bier, welches mit Biercouleur gefärbt war, wurde letztere untersucht, wobei die Anwesenheit zahlreicher Pilzsporen, hefeartiger Zellen und Kokken constatirt wurde. A. Ball empfiehlt ausser peinlicher Sauberkeit der Gefässe jedesmaliges längeres Kochen der zur Verwendung kommenden verdünnten Couleur. (durch **38**, 1888. Chem. Repert. p. 314.)

Adambier, ein Dortmunder obergähriges Bier, besitzt nach O. Reinke einen besonders hohen Gehalt an Milchsäure. (**126**, 1889. S. 466.)

Wein.

Weinstatistik für Deutschland. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchung von Weinen aus allen Weinbau treibenden Gegenden Deutschlands sind in der Zeitschr. f. analyt. Chem. (auch als Sonderabdruck) veröffentlicht. Die Analysen bestätigen im Grossen und Ganzen die bereits bekannten Thatsachen über das Verhältniss der einzelnen Stoffe zu einander, doch sind einige sehr bemerkenswerthe Ausnahmen unter den von Prof. Dr. Nessler untersuchten badischen Weinen zu constatiren. Es befinden sich unter den 96 badischen Weinen elf, deren Extractrest geringer ist als 1, und zwar 1 von 1884, 2 von 1885, 8 von 1886. Es sind dies alles Weine aus der Bodenseegegend aus Elblingtrauben. Von den Reben aller dieser Weine, ausser dem von 1884, wurde angegeben, dass sie stark von der Peronospora befallen waren. Im Jahre 1884 war diese Krankheit schon sehr stark verbreitet, ohne dass man aber in dem Grad darauf achtete wie später; es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die Reben des 1884er Weines krank waren. Es muss aber ferner betont werden, dass im Ganzen 34 Weine von der Peronospora befallen waren und dass also nur ein Theil den geringen Extractgehalt resp. Extractrest zeigten. — Hoffentlich bleibt es bei diesen wenigen Ausnahmen in der Weinchemie, denn wenn man annehmen müsste, dass der Extractrest auch unter anderen normalen Verhältnissen unter 1 herabgehen könnte, so wäre dadurch der chemischen Analyse des Weines ein neuer sehr empfindsamer Stoss versetzt. (**125**, 1889. S. 371; **36**, 1889. p. 347.)

Das *französische Gesetz gegen Weinverfälschung* vom 14. Aug. 1889 ist veröffentlicht in **36**, 1889. p. 524; **126**, 1889. S. 208.

Digitized by Google

Nach J. König ist die *Berechnung der Weinanalysen* in Grammen auf 100 cc ungenau; nach ihm gestatten nur Gewichtsprocente eine brauchbare Vergleichung. (**125**, 1889. S. 202.)

Die Methode, das *Extract der Weine* aus dem specifischen Gewichte der entgeisteten Flüssigkeit zu bestimmen, hat E. Egger in einer grossen Reihe (150) von Fällen veranlasst, diese Methode vergleichsweise mit der gewichtsanalytischen zu prüfen. Das Extract wurde sowohl nach den Hager'schen, wie nach den Schultze'schen Tabellen berechnet, und hierbei stellte sich heraus, dass die Hager'schen Zahlen fast stets enorme Minderwerthe gaben, während die Schultze'schen stets annähernd richtig waren. Von der Benutzung der Hager'schen Tabellen, welche ja auch in dem verbreiteten kleinen Werke von Barth: „Die Weinanalyse", enthalten sind, ist ganz abzusehen, auch die Schultze'schen Zahlen sind nur als Controlzahlen aufzufassen. Dem Vorschlage von Skalweit, Mittelwerthe aus den Hager'schen und Schultze'schen Zahlen zu schaffen, kann Egger nicht zustimmen. (**125**, 1889. S. 397.)

O. Schweissinger, welcher seit mehreren Jahren ebenfalls bei allen Untersuchungen sowohl die gewichtsanalytische, wie die indirecte Bestimmung des Weinextractes ausführte, kann den Resultaten Egger's durchaus zustimmen. Die Hager'schen Tabellen ergaben auch ihm stets viel zu geringe Resultate. Zu bedenken wäre jedoch noch, ob die Fehler, welche der directen Methode anhaften (Flüchtigkeit des Glycerins einerseits und schwere Flüchtigkeit des Wassers andererseits) nicht grösser sind, als diejenigen, welche bei der Bestimmung aus dem specifischen Gewichte gemacht werden, so dass also eigentlich die letztere die grössere Richtigkeit für sich in Anspruch nehmen könnte. (**36**, 1889. p. 701.)

Die Bestimmung des Zuckers und die polarimetrischen Untersuchungen bei Süssweinen bespricht A. Bornträger. Der Wein soll mit Kali- oder Natronlauge genau neutralisirt und sodann auf dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols etwas eingedampft werden, wobei keine alkalische Reaction eintreten darf, darauf wird in einen Messkolben übergespült, nach dem Erkalten mit mässigen Mengen Bleiessigs ausgefällt, auf das ursprüngliche Volum aufgefüllt und durch ein trocknes Filter filtrirt. Das Filtrat dient zur optischen Prüfung und nach geschehener Verdünnung zur Zuckerbestimmung nach Fehling. (**125**, 1889. SS. 478, 506, 538.)

Die *Bestimmung des Glycerins im Wein* führt L. Weigert in folgender Weise aus: Von nichtsüssen Weinen werden 100 cc durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht zu flachen Porzellanschale auf 3 bis 5 cc (je nach dem Extractgehalte des Weins) gebracht, erkalten gelassen und sodann mit 3 bis 5 g fein gepulverten gelöschten Kalkes sorgfältig vermengt. Das Gemisch wird in derselben Schale zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht, die Lösung filtrirt, schliesslich der mit Hülfe eines Pistills zerriebene Rückstand

Digitized by Google

selbst auf das Filter gebracht und mit heissem Alkohol ausgewaschen. Das 150 bis 200 cc betragende weingeistige Filtrat wird in einem Kölbchen im Wasserbade verdunstet (man kann auch, ohne der Genauigkeit der Bestimmung Eintrag zu thun, die Hauptmenge des Alkohols abdestilliren), bis ein zähflüssiger Rückstand verbleibt, welcher mit 10 bis 20 cc absoluten Alkohols aufgenommen wird. Man setzt noch 15 bis 30 cc Aether hinzu, lässt bis zur Klärung stehen, giebt die klar abgegossene, nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit in das für die Wägung bestimmte Kölbchen, verdunstet im Wasserbade, bis der Rückstand dickflüssig zu werden beginnt, und trocknet nun im Wassertrockenschrank so lange, bis ein weiteres halbstündiges Trocknen nur einige Milligramme Differenz ergiebt, was in etwa $2^1/_2$ Stunden erreicht sein wird. — Von Süssweinen (über 5 g Zucker in 100 cc Wein) werden 100 cc in einer Porzellanschale zur Sirupsdicke eingedampft, die noch warme Flüssigkeit wird in ein Kölbchen gegeben, mit erwärmtem Alkohol nachgespült und dann noch so viel Alkohol zugefügt, dass die Gesammtmenge desselben 100 cc beträgt. Nun erwärmt man im Wasserbade gelinde, damit sich die ganze Masse löse, setzt nach dem Abkühlen das anderthalbfache Volum Aether hinzu, schüttelt gehörig und lässt in der Kälte absetzen. Hierauf giesst man die Lösung ab, wiederholt die Extraction noch einmal mit kleineren Mengen Alkohol unter Zusatz der anderthalbfachen Menge Aethers, verdunstet die vereinigten Flüssigkeiten in einer Porzellanschale und behandelt den Rückstand wie oben mit Kalk u. s. w. Das erhaltene Glycerin ist in diesem Falle stets quantitativ auf Zucker zu prüfen und letzterer eventuell in Abzug zu bringen. (**126**, 1889. p. 54; **19**, 1889. p. 232; **130**, 1889. p. 85.)

J. Moritz suchte festzustellen, welchen Grad von *Flüchtigkeit das Glycerin* unter den Bedingungen aufweist, welchen es bei der Glycerinbestimmung im Weine nach der Neubauer-Borgmann'schen Methode unterworfen wird. Es lassen sich nachstehende Schlussfolgerungen ziehen: Wasserhaltiges Glycerin erleidet bei einstündigem Trocknen im Wassertrockenkasten einen sehr bedeutenden Gewichtsverlust, der um so grösser ist (bis 11 %), je kleiner die angewandte Glycerinmenge war. Nahezu oder ganz wasserfreies Glycerin zeigt unter den nämlichen Bedingungen nur sehr geringen Gewichtsverlust, im Mittel etwa 0,535 %. Durch die Alkoholätherbehandlung erwächst ein Verlust von etwa 0,91 %, durch das Eindampfen von 100 cc 5 bis 10 Volumprocent alkoholhaltigen Wassers 2,41 %, durch dreimaliges Auskochen mit 96 %igem Alkohol 1,875 %, bei Gegenwart von Weinstein und Behandlung mit überschüssigem Kalkwasser 0,18 %. Danach berechnet sich der bei der Weinanalyse sich ergebende Glycerinverlust auf 5,91 % oder rund 6 % Glycerin. (Arb. d. Kais. Ges.-Amts V. p. 349; **36**, 1889. p. 391; **130**, 1889. p. 145; **134**, 1889. p. 284; **133**, 1889. p. 395.)

Ein neues, von v. Toerring angegebenes *Verfahren zur*

Digitized by Google

Glycerinbestimmung in Wein und Bier verbindet die Diez'sche Methode (Abscheidung als Benzoësäureäther) mit einer Reinigung des Glycerins durch Destillation. Das Glycerin kann auf einen Wassergehalt von 50 % eingedampft werden, ohne dass ein Verlust eintritt, bei weiterer Concentration verdampft dann das Glycerin. Verf. dampft 50 cc Bier resp. 15 cc Wein auf 10 cc ein, versetzt dann mit 15 g gebranntem Gyps, rührt die pulverige Masse und extrahirt im Soxhlet'schen Apparat heiss 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol. Der alkoholische Auszug wird mit 25 cc Wasser versetzt, bis zur völligen Verjagung des Alkohols erhitzt und nun der Destillation unterworfen. Für die Destillation hat v. Toerring einen eigenen Apparat construirt, welcher das Abdestilliren mit und ohne Vacuum erlaubt. Bei 150 bis 170° destillirt alles Wasser über, bei 190 bis 219° das Glycerin. Dieses Destillat verwendet Verf. nun zur Herstellung des Glycerinbenzoats nach Diez, indem man die nicht mehr als 0,2 g Glycerin enthaltende 0,5 bis 1 %ige Glycerinlösung mit 5 cc Benzoylchlorid und 35 cc 10 %ige Natronlauge unter wiederholter Abkühlung längere Zeit kräftig schüttelt, bis das ausgeschiedene Glycerinbenzoat hart geworden ist. Die hart gewordene Masse wird schliesslich nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und 2 bis 3 Stunden bei 100° getrocknet. Zur Berechnung des Glycerins aus dem Estergemenge findet die Diez'sche Verhältnisszahl Anwendung (0,385 Benzoat = 0,1 Glycerin). Verf. verhehlt sich zwar nicht, dass auch dieser Methode noch Fehler anhaften, hat aber im Allgemeinen gute Resultate damit erhalten. — Ausführlichere Mittheilungen sowie die Abbildung des Destillationsapparates siehe **126**, 1889. p. 362; **134**, 1889. p. 481.)

Die *Glycerinbestimmung in Süssweinen* behandelt ferner B. Haas und kommt zu dem Resultate, dass es nach den bisherigen Methoden unmöglich ist, ein auch nur annähernd reines Glycerin ohne grosse Verluste zu erhalten. Speciell enthält das sog. Rohglycerin, von welchem der durch Titrirung gefundene Zucker bereits abgezogen ist, noch beträchtliche Mengen eines Körpers, der durch Einwirkung von Kalk auf Traubenzucker entsteht und den Haas für das von Peligot entdeckte Saccharin (nicht zu verwechseln mit Fahlberg's Saccharin) hält. Nach Allem glaubt Haas, dass die Glycerinbestimmung in Süssweinen unbedingt aufgegeben werden muss, da die jetzigen Methoden derart sind, dass Glycerin gefunden werden kann, wo keines vorhanden ist. (**130**, 1889. p. 161; **36**, 1889. p. 702.)

R. Gans prüfte die *Verfahren zur Bestimmung von Weinstein,* Weinsäure und Aepfelsäure. (**126**, 1889. S. 669.)

Zur *Bestimmung der Phosphorsäure aus der Asche zuckerreicher Weine* schlägt W. Fresenius vor, zunächst den Zucker zu entfernen, weil anderenfalls bei der Veraschung ein Verlust an Phosphorsäure stattfinden könne. Entweder wird der Zucker durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder durch Vergähren-

Digitized by Google

lassen unter Zusatz von nur wenigen Hefepilzen zerstört. Letztere Methode ist, wenn es die Zeit erlaubt, vorzuziehen, weil bei der Verpuffung sich die Schmelze sehr aufbläht. Verfasser macht weiter darauf aufmerksam, dass, wenn ein concentrirter Süsswein von 20 % Zuckergehalt nicht mindestens 4 % zuckerfreien Extractrest und 0,04 % Phosphorsäure ergiebt, nicht bloss auf einen Zusatz von Rohrzucker geschlossen zu werden braucht, sondern dass derartige Süssweine auch hergestellt werden können, indem dem Moste, welcher kaum zu gähren anfängt, soviel Alkohol zugefügt wird, dass er nicht weiter gähren kann. Welcher von beiden Fällen vorliegt, kann nur durch die Glycerinbestimmung constatirt werden. (**125**, 1889. p. 67; **19**, 1889. p. 327; **36**, 1889. p. 60.)

Der *Nachweis der Salicylsäure im Wein* lässt sich nach L. Weigert in der Weise führen, dass man mindestens 50 cc Wein mit einer gleichen Menge Chloroform durcheinanderfliessen lässt. Von der im Scheidetrichter getrennten und filtrirten Chloroformschicht werden 30 cc mit 10 cc Eisenchloridlösung (1 g Fe_2Cl_6 : 100 cc) geschüttelt. Der Zusatz von Salicylsäure zum Most ändert unter gewöhnlichen Bedingungen nicht den Gehalt an Glycerin im Weine. Um letzteren zu bestimmen, dampft Verfasser 100 cc Wein im Wasserbade auf 3 bis 5 cc ein, welche mit 3 bis 5 g gepulverten gelöschten Kalkes und 50 bis 80 cc Alkohol von 90 bis 96 % versetzt werden. Die Mischung wird einige Minuten gekocht und filtrirt, der zerriebene Rückstand mit 40 bis 50 cc Alkohol abermals gekocht, filtrirt und mit 50 bis 80 cc Alkohol nachgewaschen. Die in einem Kölbchen von 250 cc Inhalt vereinigten Flüssigkeiten werden im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz verdampft, der Rückstand mit Aetheralkohol versetzt, nach der Klärung abgegossen bezw. filtrirt und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgewaschen. Diese Glycerinlösung wird im Wasserbade verdampft, im Trockenschrank bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Bei Süssweinen werden 50 bis 100 cc bis zur Sirupsconsistenz eingedampft, diese Flüssigkeit in ein Kölbchen gebracht und mit 100 cc Alkohol von 96 % versetzt. Zu der alkoholischen Lösung wird die anderthalbfache Menge Aether gesetzt, geschüttelt und die alkoholisch-ätherische Lösung nach dem Absetzen abgezogen. Der Rückstand wird nochmals mit Aetheralkohol ausgezogen. Diese Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand wie oben erwähnt behandelt. (d. **19**, 1889. p. 324.)

Zur Salicylsäurebestimmung im Wein werden nach Danesi und Mancuso-Lima 100 cc Wein mit 20 cc Salmiaklösung (200 g im Liter) versetzt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausschüttelung wird zur Abscheidung von Weinsäure mit Kaliumsulfat versetzt, verdunstet, der Rückstand mit Benzin aufgenommen, die Benzinlösung mit Eisenchlorid enthaltendem Wasser geschüttelt und dieses colorimetrisch verglichen. (**32**, 1888. p. 1595; **36**, 1889. p. 140.)

Digitized by Google

E. Pollack hatte im Jahre 1888 (s. Jahresber. 1888. p. 512) in drei verschiedenen Mostproben mittelst Diphenylaminreaction *Salpetersäure* aufgefunden und versprochen, bei der nächsten Ernte die Frage zu entscheiden, ob dieser Salpetersäuregehalt dem Weine aus den betreffenden Lagen von Natur zukommt. Verf. hat im Herbst 1889 wiederum Mostproben aus denselben Lagen geprüft und nunmehr die Abwesenheit von Salpetersäure festgestellt, woraus der Schluss gezogen wird, dass dieselbe nur durch Zufall aus den Bütten hineingelangt ist. (**38**, 1889. p. 1623; **19**, 1889. p. 324; **134**, 1889. p. 49.)

Bezüglich der *Prüfung des Weins mittelst der Diphenylaminreaction* nahm die 7. Vers. der fr. Vereinig. bayr. Vertr. der ang. Chemie nach Vortrag von Egger folgenden Beschluss an: Der Nachweis der Salpetersäure giebt einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob eine Verlängerung (Gallisirung, Petiotisirung) eines Weines stattgefunden hat; doch kann der Beweis für eine Verlängerung nicht ausschliesslich auf den Nachweis von Salpetersäure basirt werden; es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung bestimmt behaupten zu können. (**134**, 1889. p. 246; **19**, 1889. p. 658; **124**, 1889. p. 250.)

Die *Frage, ob und wieviel schweflige Säure im Wein zulässig sei,* ist auf der 7. Vers. der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie verhandelt worden. E. List hat untersucht, wie schnell die schweflige Säure im Weine in Schwefelsäure übergeht und gefunden, dass in jungem Wein die Oxydation schon innerhalb weniger Monate relativ leicht und glatt sich vollzieht, während sie in älterem fertigen Wein sehr lange erhalten bleibt. Die von ihm gefundenen Zahlen überschreiten bei weitem die Grenzen, die bislang für schweflige Säure angenommen worden. Die Bestimmung der schwefligen Säure muss sehr sorgsam ausgeführt werden. List fand in einem Weine frei destillirt 0,0037, 0,0031, 0,0035; im Kohlensäurestrom destillirt 0,0150 und 0,0160. Es ist deshalb nöthig, dass die Bestimmung der schwefligen Säure nur im Kohlensäurestrome mit der Vorsicht erfolge, dass die Kohlensäure schon vor dem Erwärmen des Weines eingeleitet wird, sowie dass die Spitze des Destillationsrohres gut in das vorgeschlagene concentrirte Bromwasser tauche. List schlug der Versammlung vor, einstweilen von Aufstellung sogen. Grenzwerthe Abstand zu nehmen. — H. Kämmerer hat eine grosse Anzahl Proben der verschiedensten Weine untersucht und nur eine geringe Anzahl davon frei von schwefliger Säure befunden. Als mittlerer Gehalt an schwefliger Säure in 100 cc Wein bei 65 Proben ergab sich 0,0093 g, während die österreichischen Chemiker auf Grund eines Gutachtens der medicinischen Facultät in Wien 0,0008, also mehr als zehnmal weniger, festgesetzt hatten. Schliesslich erwähnt Kämmerer noch der Untersuchung eines klaren und sehr haltbaren Aepfelweines, der in 100 cc 0,0730 g schweflige Säure enthielt. — Ausser den erwähnten Zahlen für schweflige

Digitized by Google

Säure fand Kämmerer zum Theil sehr hohe Mengen Schwefelsäure; bei den Weissweinen bis 0,15 %; im Mittel 0,07 %.

L. Pfeiffer berichtet zunächst über seine Studien betr. die Schädlichkeit der schwefligen Säure für den menschlichen Körper und giebt, da ein vollständiger Verzicht auf die schweflige Säure nicht möglich wäre, folgende Gesichtspunkte, damit verhütet würde, dass zu grosse Quantitäten schwefliger Säure in die fertigen Producte übergingen: I. Soweit SO_2 und ihre Salze zur Reinigung der Rohproducte und der zur Herstellung von Wein und Bier benutzten Geschirre und Apparate verwendet wird, ist dies zu gestatten; jedoch ist Sorge dafür zu tragen, dass ein Ueberschuss thunlichst vermieden oder wieder entfernt wird. II. Das Schwefeln der Weinfässer ist als einzige Maassregel zur Verhütung von Zersetzungen im fertigen Wein nicht zu umgehen; jedoch soll beim Schwefeln nicht mehr Schwefel verwendet werden, als erfahrungsgemäss nöthig ist, um den gewünschten Effect zu erzielen. Die geschwefelten Fässer sollen in der Regel ganz gefüllt werden. Theilweises Anfüllen, noch mehr nachträgliches Schwefeln eingefüllter Weine ist möglichst zu vermeiden. III. Frisch geschwefelter oder in frisch geschwefelte Fässer eingefüllter Wein darf nicht sofort in den Handel kommen. Es muss vielmehr durch längeres Lagern Gelegenheit geboten werden, dass die im Wein enthaltene schweflige Säure sich allmälig zu Schwefelsäure oxydiren kann. IV. Der Zusatz schwefligsaurer Salze und flüssiger schwefliger Säure zum Bier und Wein ist ausnahmslos zu verbieten. Für verderbende Weine, deren Verderbniss aber die Geniessbarkeit nicht ausschliesst, ist erneutes mässiges Schwefeln allein zulässig. V. Die schweflige Säure soll nur als Conservirungsmittel dienen. Niemals darf im Vertrauen auf ihre Wirkung die Sauberkeit bei Herstellung und Behandlung genannter Getränke ausser Acht gelassen werden. — Schliesslich wird von der Versammlung folgende Resolution angenommen: Es ist wünschenswerth, dass bei allen Weinuntersuchungen in nächster Zeit von Seiten der Sachverständigen daran zu denken sei, auch die Schwefligsäure- und Schwefelsäure-Mengen der Weine festzustellen. (7. Versammlung der bayr. Vertreter der angew. Chemie 1889. S. 7; **36**, 1889. p. 296 und 431; **19**, 1889. p. 657; **124**, 1889. p. 249; **99**, 1889. p. 629; **130**, 1889. p. 206.)

Ueber die *Bildung der schwefligen Säure bei der Gährung* von B. Haas. Darnach ist die Entstehung der schwefligen Säure nicht eine nothwendige Folge der Gährung, es lässt sich vielmehr über den Zusammenhang der Bildung dieser Säure mit der Gährung folgender Satz aufstellen: Ist die Gährung bald nach ihrem Beginne eine energische und der Verlauf derselben ein möglichst rascher, so entsteht keine schweflige Säure, ist hingegen die Intensität der Gährung eine geringe, so findet oft eine theilweise Reduction des vorhandenen Sulfates statt, und die Gährung wird durch die gebildete schweflige Säure noch mehr verlangsamt. (**130**, 1889. p. 241.)

Digitized by Google

Ueber die *Wirkung des Sauerstoffs auf die Weine* hat O. Fonseca grössere Versuchsreihen angestellt und festgestellt, dass die Verbesserung des Weines beim Altwerden, die Entwickelung der Blume, die Aenderung des Geschmacks etc. von der Oxydation bestimmter Bestandtheile des Weines herrühren, welche leichter erfolgt bei der Einwirkung des reinen Sauerstoffes als des in der atmosphärischen Luft enthaltenen, und um so leichter, je grösser die Menge des einwirkenden Sauerstoffes im Verhältniss zum Weine ist. — Die Versuche gestatten ferner folgende Schlüsse über den Einfluss von Licht und Wärme auf diese Oxydationsvorgänge: Der Sauerstoff allein, ohne Mitwirkung von Wärme und Licht, übt auf die Weine nur eine beschränkte Wirkung. Obwohl beschränkt, nimmt jedoch die Wirkung zu im Verhältniss zur Sauerstoffmenge, die mit dem Weine in Berührung kommt. Die Wärme der Sonne verstärkt aber diese Wirkung des Sauerstoffes, Wärme und Licht zusammen erhöhen die Wirkung des Sauerstoffes noch mehr. Der alleinige Einfluss der Wärme und von Wärme und Licht zusammen zeigt sich sowohl in der Farbe des Weines wie in allen anderen Bestandtheilen, welche beim Altern der Weine Umwandlungen erleiden. Die Wirkung des Sauerstoffes auf die Bildung der Ablagerungen unterliegt wie die auf die Eigenschaften des Weines, und in demselben Verhältniss, dem Einflusse des Lichtes und der Wärme der Sonne. (**100**, 1889. p. 164; **36**, 1889. p. 222.)

Zur *Bestimmung der freien Säure im Wein* empfiehlt Garcin, den Weinfarbstoff selbst als Indicator zu benutzen und mit Normalnatronlauge zu titriren. Es bildet sich zunächst in der Weinprobe eine schwarze Färbung, welche anzeigt, dass damit Neutralität eingetreten ist, dann schlägt bei weiterem Alkalizusatz plötzlich die dunkle Farbe in violett oder blau um. Bei Weisswein verfährt man in der Weise, dass man eine titrirte Menge Rothwein zusetzt, dessen Säuregehalt von der Gesammtsäure abgezogen wird. (Rép. de Ph. 1889. Sept.; **130**, 1889. p. 212.)

Ueber die *Abnahme der Säure in Obst- und Traubenweinen während deren Gährung und Lagerung* von P. Kulisch. (Centralblatt für Agric.-Chemie 1889. p. 851.)

Ueber den *Stickstoffgehalt im Wein und Most*, sowie über die Bestimmung desselben, sowohl des Gesammtstickstoffgehaltes, wie auch des in den einzelnen stickstoffhaltigen Bestandtheilen befindlichen Stickstoffes macht L. Weigert Mittheilungen. (Durch **32**, 1888. p. 1518.)

Zum *Nachweis von Fuchsinen und anderen Theerfarbstoffen im Wein* empfehlen L. Mathieu und J. Morfaux folgendes Verfahren: In den zu prüfenden Wein wird ein Büschelchen reine, weisse Seide, die einem Salpetersäurebade von 1 : 10 ausgesetzt gewesen war, gebracht. Nach fünf Minuten wird diese Seide herausgenommen und in gewöhnliches Wasser getaucht, dem einige Tropfen des beigegebenen Reagens (eine mit Essigsäure angesäuerte Bleiacetatlösung) zugesetzt worden. Die natür-

Digitized by Google

liche Farbe des Weines verwandelt sich in grün, während die Theerfarbstoffe ihre Farbe beibehalten. Die Empfindlichkeit der Reaction soll nichts zu wünschen übrig lassen. (**75**, 1889. XX. 187; **116**, 1889. p. 303.)

Zum *Nachweis fremder Farbstoffe im Wein* giebt Sostegni folgendes Verfahren an, welches auf der Thatsache beruht, dass sich der natürliche Farbstoff und Gerbstoff aus stark alkalisch gemachten Rothweinen als braune Masse abscheidet und leicht diffundirt, während Theerfarbstoffe unverändert bleiben. Der zu prüfende Rothwein wird zu diesem Zwecke mit $^1/_{10}$ einer 10 %igen Kalilauge versetzt, 10 Minuten geschüttelt, auf ein Pergament-Faltenfilter gegossen und dieses in Wasser eingesetzt. Nach 24- bezw. 48stündiger Diffusion sind alle Theerfarbstoffe auf dem Pergamentpapier fixirt, während ein echter Naturwein das Papier, je nachdem die Diffusion eine kürzere oder längere Zeit dauerte, nur stärker oder schwächer gelblich färbt. Die Theerfarbstoffe zeigen sich auf dem Filter in ihren besonderen Färbungen, welche sich an der Luft noch verstärken. Ebenso unverändert oder ein wenig violetter gefärbt erscheinen Tropäoline, Resorcinderivate, Orseille, Cochenille u. s. w. (d. **32**, 1889. p. 550 u. 701; **133**, 1889. p. 366; **124**, 1889. p. 640; **99**, 1889. p. 426.)

Einen analytischen Gang zum *Nachweis von Orseille, Fuchsin und Cochenille im Wein* veröffentlichten Palmieri und Casoria. (**32**, 1888. p. 1594.)

Ein neues, von A. Pagnoul angegebenes Verfahren zur *Erkennung fremder Farbstoffe im Wein* beruht auf der Eigenschaft einer Seifenlösung, die natürlichen Farbstoffe der Weine zu zerstören, ohne denselben die durch andere alkalische Flüssigkeiten entstehende grüne Färbung zu verleihen und ohne die fremden Farbstoffe zu zerstören. 5 cc der zur Härtebestimmung des Wassers Verwendung findenden Seifenlösung werden mit dem gleichen Volum destillirten Wassers verdünnt und unter Umschütteln nach und nach 5 bis 20 Tropfen des Weines zugesetzt. Natürlicher Wein lässt die Lösung ungefärbt; künstlich gefärbter ertheilt derselben je nach Art des Farbstoffes eine mehr oder weniger intensive Färbung. Noch 2 bis 3 mg Fuchsin pro Liter Wein lassen die Färbung erkennen, bei einem Gehalt von 1 cg pro Liter entsteht mit 10 bis 12 Tropfen Wein eine deutliche rosenrothe Farbe. Ein Zusatz von mehr als 20 Tropfen Wein ist nicht zweckmässig, bei 40 bis 50 Tropfen stört die natürliche Farbe des Weines, auch wird die Mischung dann trübe. Aus den verschiedenen Färbungen und Farbentönen kann auf die Art des zugesetzten Farbstoffes geschlossen werden: Fuchsin liefert eine schön rosenrothe Färbung; Cochenille eine rothe in's Violette spielende Färbung; Orceïn eine violette Färbung: Anilinviolett ein Blauviolett. Anilinblau, Carmin, Indigo etc. behalten ihre Farbe bei und dasselbe scheint bei allen vegetabilischen Farbstoffen und den Anilinderivaten der Fall zu sein. Eosin z. B. behält bei einem Zusatz von etwa 10 Tropfen des 0,01 im Liter enthaltenden Weines eine

Digitized by Google

röthlich-grüne Fluorescenz bei; mit 40 Tropfen verschwindet die Fluorescenz, die Flüssigkeit trübt sich und nimmt eine gelblichrothe Farbe an. (**75**, XIX. 1889. p. 326; **19**, 1889. p. 568; **130**, 1889. p. 86.)

Aus einer eingehenden Arbeit von R. Heise über *Rothweinfarbstoffe* mögen folgende Sätze hervorgehoben werden. Mulder's Oenocyanin ist kein reiner Weinfarbstoff, sondern eine Farbstoff-Bleiverbindung. — Man erhält nach Glenard's Verfahren aus den Weintrauben zwei verschiedene Farbstoffe A und B, von denen A in absolutem Alkohol unlöslich, B dagegen löslich ist. Der in der frischen reifen Weinbeeren enthaltene Farbstoff B stimmt mit dem aus dem Rothwein erhaltenen Farbstoffe überein. — Die Anwesenheit von Säuren erhöht nicht (wie Nessler angiebt) die Löslichkeit, sondern nur die Intensität des Farbstoffes. — Das Oenotannin besteht aus drei verschiedenen Substanzen, deren eine in ihrem Verhalten mit der Gallussäure übereinstimmt, zweitens aus Quercetin und drittens einem nicht genau identificirten Körper. (Arb. des Kaiserl. Ges. 1890. Bd. 5; **134**, 1889. p. 630; **36**, 1889. p. 710.)

Die *Prüfung des Rothweins auf fremde Farbstoffe* nimmt das Pariser Laboratoire municipal in folgender Weise vor: Zum Vorversuch benutzt man ein Kreidestück, welches man mit einer 10 %igen Eiweisslösung tränkt, trocknet und behufs Entfernung des Eiweiss-Ueberschusses von der Oberfläche allseitig mit dem Messer abschabt. Von dem zu prüfenden Wein werden einige Tropfen auf die poröse Fläche der Kreide gebracht und sind diese eingetrocknet, ihre Farbe festgestellt. Beim gewöhnlichen Wein ist der Fleck hellgrau bis indigoblau (bei jungen oder stark gefärbten echten Weinen). Erscheint der Fleck grauviolett, so ist ein Auffärben des Weins mit Kampecheholz, bei graugrünlichem Fleck mit Hollunder, blaugrünlich mit Malvenblüthen, rosa mit Fuchsin, schwachrosa mit Cochenille zu vermuthen. — Man setzt nun dem Weine soviel Barytwasser, bis die Farbe in's Grüne umschlägt, hierauf Essigäther oder Amylalkohol zu, versichert sich, dass die Mischung leicht alkalisch reagirt, schüttelt gut um und lässt absitzen. Die Mischung scheidet sich in 2 Schichten. Die obere ist ungefärbt, wenn ein reiner Naturwein vorlag, violett, wenn er mit Orseille, rosa mit Biebericher Scharlach oder Roccellin, grün, wenn er mit Amidoazobenzol gefärbt war. Man zieht die obere Schichte in jedem Falle ab und säuert sie mit Essigsäure an. Tritt hierbei eine Färbung auf, so deutet dies auf Theerfarbstoffe mit basischem Charakter hin, denn bei einem reinen Naturwein bleibt sie ungefärbt, färbt sich dagegen rosa bei Anwesenheit von Fuchsin oder Safranin, gelb bei Amidoazobenzol, Chrysoidin, oder Chrysanilin, violett bei Anwesenheit von Mauveïn oder Methylviolett. Man nimmt eine zweite Probe vor und mischt zu 10 cc Wein 2 cc oder mehr einer 5 %igen Kalilauge zu, bis die Flüssigkeit grün gefärbt erscheint, worauf man ein der Kalilauge gleiches Volumen einer Lösung von Mercuroacetat 1 : 5 Wasser zusetzt. Die Mischung muss schwach alkalisch reagiren, wobei

Digitized by Google

sich die natürlichen Weinfarbstoffe als unlöslicher Lack ausscheiden, so dass die Flüssigkeit nach dem Filtriren ungefärbt erscheinen muss. Ist der Ablauf gefärbt, so deutet dies auf die Anwesenheit von Azo- oder Sulfo-Derivaten, welche je nach der Farbe (gelb oder roth) Roccellin-Croceïn, Ponceau u. s. w. sein können. Man säuert diesen Ablauf mit Salzsäure an. (Eine Verfärbung deutet auf die Anwesenheit von Theerfarbstoffen saueren Charakters hin.) Bleibt die Mischung ungefärbt, so liegt ein Naturwein vor, eine Rosafärbung deutet speciell auf Säurefuchsin hin. Man stellt einen dritten Versuch an, indem man zu 4 cc Wein 2 cc einer 10 %igen Alaun- und ebenso viel einer 10 %igen Natroncarbonat-Lösung zusetzt, schüttelt und filtrirt. Der Niederschlag ist bei Naturweinen flaschengrün ohne jeden blauen oder violetten Ton, rosa bei Cochenille, Fernambuk oder Campecheholz, blau bis violett bei gewöhnlichem oder Zwerg-Hollunder. Der Ablauf ist bei reinem Naturwein reingrün. Setzt man nun dem Ablauf neuerdings eine Natriumcarbonat-Lösung zu, so wird er bei einem reinen Naturwein lila, bei Anwesenheit von Cochenille, Phytolacca oder Rübenfarbstoff violett oder rosa. Zum vierten Versuch sättigt man den Wein mit Natriumcarbonat, bis eine violette Verfärbung desselben eintritt, worauf man ein dem Weine gleiches Volumen essigsaurer Thonerde-Lösung von 2° B zusetzt. Ein reiner Naturwein färbt sich hierbei je nach Sorte granat- oder lila-weinroth, während er bei Anwesenheit von Malve, Heidelbeere, Hollunder, Liguster oder Jungfernreebe blau oder violett wird. Als letzter Versuch gilt ein Vermischen von 2 cc Wein mit 1 cc Bleiessig von 12° B, worauf man filtrirt. Der Niederschlag erscheint graublau bis lichtgrün bei einem reinen Naturwein, während der Ablauf ungefärbt bleibt. Ist der letztere gefärbt, dann war der Wein mit Orseille, oder Phytolacca (welche sich beim Kochen zersetzen), oder mit Rübenfarbstoff oder Fuchsin (deren Anwesenheit man schon beim ersten Versuche erkannte) aufgefärbt. (d. **99**, 1889. p. 595; **51**, 1889. p. 203; **124**, 1889. p. 235.)

Kritische Studien über die bisherigen Methoden zum Nachweis fremder Farbstoffe im Wein von A. Hasterlik. Das Ergebniss der verdienstvollen Arbeit ist ein im Wesentlichen negatives, wenigstens besteht von den unendlich zahlreichen Prüfungsmethoden auf Pflanzenfarbstoffe keine die Kritik, selbst die Brechweinsteinprobe von Herz wird verworfen; der von Vogel begründeten spectralanalytischen Prüfung theilt Hasterlik nur eine untergeordnete Rolle zu. Von den Schlusssätzen der Arbeit mögen einige hier wiedergegeben sein: I. Es ist von vornherein von der Anwesenheit einer Reihe thatsächlich unbenutzter, weil nicht brauchbarer Materialien vollkommen Abstand zu nehmen, dagegen den erwiesenermaassen verwendeten Farbsäften der Heidelbeere, Malve, Phytolacca, Hollunderbeere und den Theerfarben doppelte Aufmerksamkeit zuzuwenden. — II. Für die Classe der vegetabilischen Farbstoffe sind alle bis jetzt em-

Digitized by Google

pfohlenen chemisch analytischen und optischen Methoden unzuverlässig, wenn es sich um gleichzeitige Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff handelt. Bloss für den Farbstoff der Kermesbeere ist auch in diesem Falle ein rothvioletter Bleiacetatniederschlag beweisend, zu seiner weiteren Bestätigung kann die Reaction mittelst Aetzbaryt, wobei Ausscheidung blauer bis violetter Flocken erfolgt, dienen. Wenn Verdachtsgründe auf gefärbten Weingeist vorliegen, dann können mit einiger Vorsicht die Farbe der Bleiniederschläge — für Phytolacca unbedingt — und das Verhalten gegen Aetzkalk einigermaassen zur Orientirung dienen. Heidelbeerwein wird durch Bleiacetat blau, Malvenwein grün, mit Phytolacca gefärbter Wein rothviolett. — Die Ausführung der Aetzkalkprobe ist folgende: In einem Spitzglase werden circa 20 cc Wein mit 1 bis 2 Messerspitzen Aetzkalk versetzt und ruhig stehen gelassen. War der Wein mit Heidelbeere gefärbt, dann schlägt seine Farbe erst nach geraumer Zeit in dunkelblau um, lag Malvenwein vor, so färbt sich der Wein sofort grün. Nur diese sofortige Farbenveränderung ist von Werth, da die Pflanzenfarbstoffe, um welche es sich handelte, ebenso der Rothweinfarbstoff mit Kalk nach längerem Stehenlassen fast einheitliche Veränderungen zeigen. — Erkennung von Theerfarben. Für den Nachweis von Theerfarben im Wein wäre folgender Weg einzuschlagen: 1. Als gute Orientirungsprobe, wenn nicht zu geringe Mengen fremden Farbstoffes vorliegen, kann der von Arata gemachte Vorschlag dienen (s. Jahresber. 1887. p. 554). — 2. Eine weitere Orientirung bietet das Filtrat vom Bleiacetatniederschlag, wenn es gefärbt erscheint. Hierbei empfiehlt es sich, basisches Salz zu wählen, da dieses alle Wein- und die eventuell vorhandenen Pflanzenfarben niederschlägt. — 3. Als fernerer Nachweis einer Farbstofffälschung dient die von der Reichscommission vorgeschlagene Ausschüttelungsprobe mit Aether vor und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen (Barth, Weinanalyse. Hamburg und Leipzig 1884. S. 31). Das sogen. Säurefuchsin, Fuchsin S, rosanilinsulfosaures Natrium, ist auf diesem Wege nicht mehr deutlich nachweisbar. Für dieses, sowie für folgende Farbstoffe ist die Schüttelprobe mit Quecksilberoxyd auszuführen. „Bordeauxroth B, Roccellin, Purpurroth, Croceïn BBB, Biebrichroth, Ponceau R, B, Orange R, RR, RRR, Orange II, Tropaeolin M, Tropaelin II, Gelb I, Binitronaphtolgelb, Gelb NS, Congoroth, Amarantroth, Orseilleextract I und 2 B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur.“ — 4. 10 cc Wein werden in der Kälte mit 0,2 g Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und nach Absetzen durch ein drei- bis vierfaches angefeuchtetes Filter filtrirt. Dieslbe Operation ist mit einer zweiten Portion nach einmaligem Aufkochen vorzunehmen, wiederum erst gut absetzen zu lassen und durch ein drei- bis vierfaches Filter zu filtriren. Zeigt sich in diesem Falle das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, dass zu wenig lang geschüttelt oder aufgekocht oder

Digitized by Google

absetzen gelassen wurde, aber es ist dies keineswegs die Folge einer Farbfälschung. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat ist dagegen für den Nachweis von Theerfarben erweisend. Ist das Filtrat farblos, dann kann trotzdem fremder Farbstoff vorliegen, und zwar aus der Reihe derjenigen, welche gleichzeitig mit dem Weinfarbstoffe niedergeschlagen werden; zu denen zählt Cazeneuve das Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupires Blau, Diphenylaminblau. — 5. Eine weitere Probe ist genau nach Einhaltung der für die Aetherprobe gegebenen Verhältnisse mit Amylalkohol auszuführen, und zwar ist sowohl der reine Wein, der angesäuerte und der alkalische Wein zu prüfen, entsprechend den verschiedenartigen Löslichkeitsverhältnissen der Farbstoffe. Für die Gesammtprüfung sind 100 cc Wein und 30 cc Amylalkohol hinreichend. — Absolute Sicherheit für die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes ist gegeben, wenn der alkalische Wein eine gefärbte Ausschüttelung mit Amylalkohol giebt. Schwieriger gestaltet sich die Entscheidung im angesäuerten Wein, da hier nebst dem fremden Farbstoffe auch viel reiner Weinfarbstoff übergeht. Hier mit Wolle direct zu operiren oder den Rückstand von der amylalkoholischen Lösung zu benützen, geht nicht gut an, da der mit in Lösung befindliche Weinfarbstoff beide Male deutliche Reactionen verhindert. Der Kraft- und Zeitaufwand, dessen es bedarf, um eine sichere Schulung des Auges, eine richtige Beobachtungsgabe zu erlangen, verglichen mit der Genauigkeit und Sicherheit der erzielten Resultate wird dem Spectralapparate nur eine untergeordnete Rolle in der Frage nach einer Erkennung fremder Farbstoffe im Weine zuweisen können. Tabellen über das chemische und spectralanalytische Verhalten der Farbstoffe sind der Arbeit beigegeben. Zu beglückwünschen ist der Verfasser, dass er mit einer Unzahl von unbrauchbaren Methoden, welche vielleicht auf zwei oder drei übereinstimmende Versuche basirt waren, aufgeräumt hat. (d. **36**, 1889. p. 746; **124**, 1889. p. 268; **99**, 1889. p. 703.)

Von den *fremden Farbstoffen* sind nach A. Hilger pflanzliche Farbstoffe unsicher, die meisten Theerfarbstoffe sicher nachzuweisen. (Verhandl. der bayr. Vertreter der angewandten Chemie 1889. S. 111.)

Ueber *bleihaltige Weine* berichtete G. Posetto. Ausser den zufälligen Verunreinigungen mit Blei (durch Reinigen mit Schrotkörnern) weist Verf. auf einen Bleigehalt hin, welcher durch hinzugefügte Bleiglätte in den Wein gekommen ist. Viele italienische Weinhändler sollen Bleiglätte zur Klärung und Verbesserung in den Wein thun. (**130**, 1889. p. 212.)

Späterhin erklärte Verfasser, dass ein derartiges Verfahren nur selten vorkomme. (**130**, 1889. p. 250.)

Ueber *Borsäure als normalen Bestandtheil des Weins* s. Jahresbericht 1888. p. 511; auch **36**, 1889. p. 143; **19**, 1889. p. 324.

S. Weinwurm weist darauf hin, dass die Borsäure nur in äusserst geringer Menge, manchmal sogar nur in Spuren vor-

Digitized by Google

handen sein muss und dass demgemäss die von Ripper zur Anstellung des Versuchs vorgeschlagene Menge Wein (25—50 cc) zur Erkennung bei Weitem nicht ausreicht. Weinwurm erhielt bei Anwendung von 1000 cc Wein deutliche Borsäurereaction mittels Curcumalösung. (**130**, 1889. p. 186.)

Nach C. A. Crampton ist *Borsäure* ein regelmässiger Bestandtheil californischer Weine. (**24**, 1889. S. 1072.)

Die *Gegenwart von Chlorkalium und auch von Chlornatrium im Weine* erklärte der „Conseil supérieur de santé“ auf eine Anfrage des Ministers der Marine und der Colonien in Frankreich in den für staatliche Lieferungen bestimmten Weinen für zulässig; nur dürfe kein Baryum vorhanden sein und die Menge des aus der Asche von 1 Liter Wein gefällten Chlorsilbers nicht mehr als 1 g betragen, entsprechend 0,407 NaCl oder 0,520 KaCl. (**14**, 1889. p. 884.)

Ueber den *Nachweis von Kupfer im Wein* von G. Kassner. In Folge der Behandlung der von Perenospora viticula befallenen Weinstöcke mit Kupfersalzen ist im Moste eine leicht nachweisbare, im Weine dagegen nach vollendeter Gährung nur eine äusserst geringe Menge Kupfer enthalten. Zum Nachweise derselben empfiehlt Kassner, den elektrolytischen Weg einzuschlagen, wodurch nach Frühauf und Ursic noch 0,000002 g Kupfer in einem Liter Wein mit Sicherheit bestimmt werden können. Die zu prüfenden Flüssigkeiten werden direct nach bekannten Methoden der Elektrolyse unterworfen und die quantitative Ermittelung auf kolorimetrischem Wege (mit Blausäure und Guajaktinctur) ausgeführt. (**130**, 1888. p. 268; **36**, 1889. p. 143.)

Den *Bitterstoff aus bitter gewordenem Wein* hat B. Haas isolirt. Als Schutzmittel empfiehlt Verfasser das Pasteurisiren. Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, Braunstein, Kaliumpermanganat, sowie durch den Luftsauerstoff ist der bittere Geschmack zu beseitigen. (durch **32**, 1888. p. 1518.)

Ueber die *Untersuchung von Kunstwein*, welcher an verschiedenen Orten des badischen Oberlandes, namentlich im Breisgau hergestellt wird, berichtet C. Buisson. Die erhaltenen Zahlen berechtigen zur Annahme, dass zur Fabrikation dieses Kunstweins lediglich Sprit, Weinsteinsäure, etwas gebrannter Zucker zur Farbe und Wasser verwendet wird. Die Baarauslagen für den Hektoliter belaufen sich höchstens auf 6 Mark, während der Verkaufspreis zwischen 15 und 16 Mark schwankt. Der gefundene allzu geringe Gehalt an Alkohol bedingt eine nur sehr kurze Haltbarkeit, weshalb auch nach ¼jähriger Lagerung im Fasse schon eine theilweise Oxydation des Alkohols zu Essigsäure beobachtet wird. (**19**, 1889. p. 924.)

Portugiesische Weine hat J. H. Vogel analysirt. Der Extractgehalt mit dem Houdrat'schen Oenobarometer festgestellt, schwankt von 1,64 bis 3,47 %, der Säuregehalt (auf H_2SO_4 berechnet) von

Digitized by Google

0,369 bis 0,594, der Tanningehalt (nach Löwenthal) von 0,0132 bis 0,0594 %. (**126**, 1889. p. 243.)

Ueber die *Weincultur in der Herzegowina und Bosnien* sowie über Analysen von mehreren Most- und Weinsorten berichtet L. Rösler. (durch **32**, 1888. p. 1518.)

Sherrywein. E. Borgmann und W. Fresenius untersuchten verschiedene Sherry-Weine, von denen sie glaubten annehmen zu können, dass dieselben unverfälscht seien, und zwar 12 feine und hochfeine und 6 mittlere und geringe Sorten, welche sie direct von dem grössten Producenten und Exporthause in Xeres erhielten. Die Analysen ergaben:

	Alkohol	Extract (nach Abzug des Zuckers)	Zucker	freie Säure
Maxim.	19,01	3,54	4,80	0,71
Minim.	11,98	1,93	1,10	0,29
Mittel	15,61	2,63	0,49	0,39
	Glycerin	Mineralstoffe	Schwefelsäure	K_2SO_4
Maxim.	0,99	0,92	0,405	0,881
Minim.	0,14	0,34	0,119	0,259
Mittel	0,49	0,49	0,208	0,454

Die Weine sind sonach sämmtlich mit Alkohol versetzt, zum Theil wahrscheinlich noch während der Gährung, welche letztere dadurch unterbrochen wurde, mindestens spricht für diese Annahme der auffällig geringe Gehalt mancher Proben an Glycerin. Die Weine sind ferner sämmtlich gegypst worden, und zwar sind es gerade die feinen und hochfeinen Sorten, welche die meisten schwefelsauren Salze enthalten. (**125**, 1889. p. 71; **36**, 1889. p. 54; **19**, 1889. p. 328; **133**, 1889. p. 233.)

Ueber *Spanischen Wermuthwein* berichtet M. Petrowitsch. (**125**, 1889. p. 455.)

Analysen von Heidelbeersaft und -wein hat Th. Omeis veröffentlicht.

	Heidelbeersaft.	Ohne Zucker vergohren.	Mit 10 % Zucker und Hefe vergohren.	Mit 25 % Zucker und Hefe vergohren.
Spec. Gewicht	1,029	1,0082	1,00215	1,012
	%	%	%	%
Alkohol	—	2,20	6,86	11,66
Extract	9,93	3,37	3,50	7,80
Asche	0,22	0,26	0,29	0,36
Gesammtsäure (als Aepfelsäure)	1,15	1,97	1,02	1,05
Essigsäure	—	—	0,05	0,12
Glycerin	—	0,34	0,63	0,94
Zucker	4,39	0,23	0,04	2,51

(**36**, 1889. p. 753.)

Digitized by Google

Ueber die *Untersuchungen von unterfränkischen Weinen* berichten L. Medicus und Immerheiser. (Verh. d. freien Vereinigung bayr. Vertreter der angew. Chemie 1889. p. 54.)

Untersuchungen über die Weine Mährens hat F. Lafar ausgeführt. (**126**, 1889. p. 609.)

Analysen rumänischer Weine; aus einem Berichte von Munteanu mitgetheilt von T. Bârladu. (**130**, 1889. p. 250.)

Ueber die *Production von Wein aus Korinthen in Patras* liegt ein Bericht vom Consul Hancock vor. (**91**, 1889. p. 758; **134**, 1889. p. 264.)

Eine *Vorschrift zur Weinbereitung aus trockenen Weinbeeren* gab Palangié. (**75**, 1889. T. 19. p. 295; **19**, 1889. p. 567.)

Zur Weinbereitung. Pasteur hatte beobachtet, dass Bier, welches mit Weinhefe vergohren, nach Wein schmeckt, und umgekehrt mit Bierhefe vergohrener Wein Biergeschmack erhält. Man könnte danach jedem Wein den Geschmack einer anderen Sorte ertheilen, wenn man die Gährung der Trauben durch fremde Hefe bewerkstelligen lässt. Aber man müsste hierzu erst die eigene Hefe durch Sterilisiren unwirksam machen, und dadurch verdirbt man den Wein überhaupt. A. Rommier hat nun die Beobachtung gemacht, dass in voller Thätigkeit begriffene Hefe sich bei einer niedrigen Temperatur schnell weiter entwickelt, bei welcher die Sporen der Hefe und die Schimmel, die sich auf der Haut der Beeren befinden, noch nicht zu keimen anfangen. Wenn man daher frischen Traubensaft bei niederer Temperatur mit Hefe eines anderen in voller Gährung befindlichen Weines versetzt, kann man den Effect erzielen, dass nur die fremde Hefe zur Wirkung gelangt. Versuche, die er mit Trauben eines gewöhnlichen „Chasselas“ des südlichen Frankreichs machte, denen er theils Hefe feiner Weissweine der Champagne, theils solche von edlen Rothweinen der Côte d'or bei Temperaturen von 22° zusetzte, haben in der That den Erfolg gehabt, dass nach einer 10- bis 14tägigen Gährung der geringe Wein das Bouquet der edlen Weine angenommen hatte. Der Erfolg wurde noch vollständiger, als dem alkoholarmen Chasselas am dritten Tage der Gährung noch soviel Zucker zugesetzt wurde, dass sein Alkoholgehalt nach Beendigung der Gährung dem der edlen Weine gleich kam. (**43**, 108. p. 1322; **116**, 1889. p. 328; **36**, 1889. p. 641; **133**, 1889. p. 72.)

Ueber die *Bereitung der Fruchtweine* von A. E. Fridolin. (**133**, 1889. p. 113 u. 129.)

Ueber das *Verhalten verschiedener Weinhefe* berichtete C. Amthor. 8 Proben eines sterilisirten Weinmostes wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit 8 Sorten reingezüchteter Weinhefe verschiedener Herkunft vergähren gelassen. Die Gährdauer war eine verschiedene und die erzielten Weine waren in ihrer Zusammensetzung gleichfalls verschieden. Alkohol und Stickstoff schwankten wenig, etwas mehr das Glycerin, ganz bedeutende Verschiedenheiten aber zeigten die Zahlen für Extract-, Zucker-

Digitized by Google

und Säuregehalt, damit zusammenhängend auch die Aschengehalte. Die erhaltenen Resultate dürften für die Weinerzeugung wie für die Weinuntersuchung von grosser Bedeutung sein, da es nicht gleichgültig scheint, ob eine Hefe einen Wein mit 0,098 oder 0,668 Zucker, mit 0,815 oder 1,012 Gesammtsäure erzeugt. (**125**, 1889. p. 5; **36**, 1889. p. 72.)

Zum *Entgypsen der Weine* empfiehlt Tony-Garcin das Baryumtartrat. Während beim Entgypsen mittelst Baryumchlorid aus dem vorhandenen Kaliumsulfat Kaliumchlorid wird, welches den Aschengehalt erhöht, was zur Erkennung derartiger entgypster Weine (vin salé) führt, enthält der mit Baryumtartrat entgypste Wein Kaliumtartrat, also keinen fremden Körper, der ausserdem noch mit der vorhandenen überschüssigen Weinsäure ausfällt. Das Baryumtartrat soll kurz vor dem Gebrauche aus Baryumcarbonat und Weinsäure hergestellt werden. (durch **36**, 1889. p. 72.)

Ueber *Schaumweine, ihre Geschichte, Darstellung und Prüfung* von E. List. Nach seiner Ansicht hat eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Schaumweines keinen Werth für dessen Beurtheilung. Ueber den Werth eines Schaumweines entscheiden nur seine Wirkungen auf unseren Sinn und sein leichtes Vertragenwerden von Kranken. Sicher aber ist es geboten, bei einer nothwendig gewordenen Untersuchung auf Salicylsäure, Saccharin und Oxalsäure zu prüfen. (Ber. ü. d. 8. Vers. d. fr. V. bayer. Vertr. d. angew. Chemie p. 73; **19**, 1889. p. 1045; **124**, 1889. p. 602; **134**, 1889. p. 653.)

Ueber eine *neue Schaumweinfabrikation und über Gährfaser* (nach dem Patent von Adolf Reihlen in Stuttgart). Es wird die zur Schaumweinbereitung bestimmte Weinmischung mit etwas Zucker versetzt und in grossen emaillirten Gefässen, die luftdicht verschlossen werden können, durch die „Gährfaser“ in Gährung versetzt. Es findet hierbei keine nennenswerthe Abscheidung von Hefe statt. Der in voller Gährung befindliche Wein wird durch eigene Apparate, ohne dass ein Verlust an CO_2 stattfindet, in die Flaschen gefüllt und gekorkt. (**36**, 1889. p. 70.)

Spirituosa.

Die Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betr. die *Untersuchung der Branntweine und Liqueure*, sind veröffentlicht in **116**, 1889. p. 179.

Ueber *Branntwein, seine Darstellung und Beschaffenheit in Hinblick auf seinen Gehalt an Verunreinigungen, sowie über Methoden zu deren Erkennung, Bestimmung und Entfernung* von E. Sell s. Jahresber. 1888. p. 218; auch **124**, 1889. p. 89.

Den Branntwein und seine hauptsächlichsten Verunreinigungen vom physiologischen und sanitätspolizeilichen Gesichtspunkte aus bespricht E. Sell in den Arbeiten des Kaiserl. Gesundsamtes V. p. 321.

Ueber den *Fuselgehalt der Branntweine in den verschiedenen*

Digitized by Google

Theilen des Deutschen Reiches von E. Sell. Verfasser fand nach zahlreichen Analysen folgenden Fuselgehalt in 100 % Alkohol: Elsass-Lothringen 0,641, Westfalen 0,397, Baden 0,396, Ostpreussen 0,381, Posen 0,365, Rheinprovinz 0,332, Westpreussen 0,326, Schleswig-Holstein 0,321, Bremen 0,291, Pommern und Mecklenburg 0,264, Schlesien 0,263, Hessen-Nassau und Grossherzogthum Hessen 0,217, Königreich Sachsen 0,217, Bayern 0,215, Hannover 0,201, Württemberg 0,199, Brandenburg 0,162, Anhalt, Braunschweig, Thüringen 0,022, Provinz Sachsen 0,016. Darnach ist die Stärke des Fuselgehaltes in den einzelnen Bezirken eine sehr verschiedene, jedoch besteht kein Unterschied im Fuselgehalt zwischen den östlichen und westlichen Bezirken, also zwischen den Consumbezirken für Kornbranntwein und Kartoffelbranntwein, zu Ungunsten der letzteren. Für das Gebiet des Kornbranntweins wurden gefunden im Mittel 0,3025 % Fusel in 100 %, für dasjenige des Kartoffelbranntweins 0,3215 %. Wenn hiernach der Fuselgehalt im Korn- und Kartoffelbranntwein sich als gleich ergiebt, so folgt daraus in Berücksichtigung des im Westen geübten Spritzusatzes, dass der Kornrohspiritus fuselreicher ist als der Kartoffelrohspiritus. (Zeitschr. f. Spiritus-Industrie 1889. 19.)

Die Untersuchungsverfahren zum Nachweis und zur Bestimmung des Fuselöls in Trinkbranntweinen bespricht C. Windisch in den Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamts V. p. 375.

Ueber den *Nachweis von Furfurol in Spiritus* von L. v. Udranszky. (**129**, 12. p. 355; 13. p. 248.)

Folgende *Methoden zur Prüfung und Beurtheilung der Branntweine* müssen nach Schumacher-Kopp als unzutreffend bezeichnet werden: 1. Die Guajakprobe. Es giebt Kirschwasser, welche keine Blausäurereaction geben, selbst nicht nach Zugabe von Kupfer. 2. Die Aromaproben. a) die Behauptung, dass mit Essenzen bereiteter Cognac, Rum (10 cc) durch conc. Schwefelsäure (4 cc) in 24—48 Stdn. ihr Aroma einbüssen, ist ganz unrichtig. b) Das Aufsaugenlassen durch Chlorcalcium bietet keine Vortheile zur Erkennung des Aromas. 3. Dass Branntweine, mit einigen Tropfen Aetznatron versetzt und eingedampft, auf Zusatz von etwas conc. Schwefelsäure die charakteristischen Aetherarten entwickeln, trifft durchaus nicht immer zu. 4. Die Anwesenheit von Ameisensäure ist kein Kriterium für die Echtheit des Rums. 5. Die sog. Eiweissproben auf Caramel sind unrichtig; auch in echten Branntweinen wird der Farbstoff durch Eiweiss nicht immer niedergeschlagen. 6. Die saure Reaction der Branntweine ist die Regel. 7. Auch die Destillate von echtem Cognac können sauer reagiren. 8. Die Prüfung auf Nitrobenzol mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, wodurch echtes Kirschwasser das Aroma fast ganz einbüssen soll, nitrobenzolhaltiges aber nicht, ist unrichtig. 9. Ebenso die Angabe, dass Eisenchlorid Façon-Cognac und Façon-Rum nicht färbt, sondern nur die echten. — Als Anhaltspunkte bei Beurtheilungen führt

Digitized by Google

Verf. folgende an: 1. Die Acidität mit n/10-Ammoniak oder n/10-Kali (Lackmus oder Phenolphtaleïn als Indicator) kann, als Essigsäure berechnet, bis über 1 g für 1 Liter betragen (die unterste beobachtete Grenze ist 0,18 g, die oberste 1,6 g). 2. Bedeutend grösserer Kalkgehalt als 0,01 g für 1 Liter weist auf Wasserzusatz (ebenso die Salpetersäureprobe mit Diphenylamin). 3. Anwesenheit von Ammoniak weist auf Verwendung verdorbener Maische. 4. Der Kupfergehalt soll nicht so gross sein, dass 15 cc mit gleichviel Wasser verdünnt, mit verdünntem Ferrocyankalium sofort oder nach dem Sieden einen rothbraunen Niederschlag geben. (**38**, 1889; **126**, 1889. p. 620; **130**, 1889. p. 83.)

Rum. In einem Rum, der von einem grossen Londoner Exporthause als direct importirt bezogen, wegen seines kratzenden, sauren Geschmacks und widerlichen Geruchs beanstandet wurde, fand Brunner bei der Untersuchung reichliche Mengen freier Ameisensäure. 100 cc dieses Rums verbrauchten 2,5 cc Normalalkali, entsprechend 0,115 % Ameisensäure. In echtem Rum sollen sich Spuren von Aethylformiat, aber keine freie Ameisensäure finden, wohl aber bildet sich letztere bei der Herstellung sogenannter Rumessenz durch Destillation eines Gemenges von Alkohol, Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Stärke. Dieser Rum hielt auch die üblichen Proben mit Schwefelsäure und mit Ferrosulfat nicht aus. Bekanntlich soll echter Rum beim Vermischen mit reiner Schwefelsäure sein Aroma behalten, mindestens noch eine Zeit lang, unechter dagegen das Aroma hierbei schnell verlieren; ferner soll echter Rum durch das Lagern aus den Holzfässern so viel Gerbstoff aufgenommen haben, dass er mit Eisensalzen eine schwarzgrüne Färbung giebt, während unechter Rum diese Reaction nicht zeigt. (**116**, 1889. p. 61; **134**, 1889. p. 177; **36**, 1889. p. 159; **130**, 1889. p. 124.)

Blackberry brandy-(Brombeer-Brandy-)Sorten des Handels hat J. P. Kelly untersucht. 4 Proben in verschiedenen Staaten producirt, ergaben folgende Werthe: Spec. Gewicht 1,022; 1,013; 1,103; 1,033; — Gew.-Proc. Alkohol: 15; 29; 25; 13; — Rückstand: 19; 17; 35; 20. Die vier Muster gaben mit Bleiacetat blaue Niederschläge infolge des vorhandenen Gerbstoffes und Farbstoffes und besassen mehr den Charakter von Fruchtweinen als von Brandy. — Von vier Fabrikanten wurden vier ganz verschiedene Vorschriften zur Herstellung des Liqueurs gegeben: 1. Extr. fluid. der „Blackberry"-Rinde 2 Theile, Sirup 2 Theile, Whisky 4 Theile. 2. Blackberrysaft und Brandy, gleiche Theile. 3. Blackberrywurzel, Zimt, Nelken, Glycerin und Brandy (ohne nähere Angabe). 4. Blackberrysaft, Sirup, Gewürze und Rum. (**6**, 1889. p. 467; **19**, 1889. p. 1050.)

Yarak, ein alkoholisches Getränk der Orinocco-Stämme, wird nach M. V. Marcano aus dem Cassava-Mehl bereitet. Dasselbe wird angefeuchtet, in Haufen geschichtet, und diese mit Bananenblättern bedeckt. Nach einigen Tagen wird die Masse durch-

geknetet und ein Cylinder daraus geformt, welcher wiederum in Bananenblätter eingewickelt wird. Aus demselben läuft nach einiger Zeit eine zuckerhaltige, dicke Flüssigkeit ab. Mit Wasser verdünnt, kommt dieselbe bald in Gährung. Wenn Feste bevorstehen, wird ein Aufguss einer bitteren aromatischen Pflanze darüber gegossen, so dass gleich eine verdünnte gährungsfähige Flüssigkeit erhalten wird. Bei manchen Stämmen wird der ganze Cylinder in Wasser geworfen. Das fertige Getränk ist eine trübe, spirituöse Flüssigkeit. (**75**, 1889. T. 19. p. 27; **19**, 1889. p. 283; **36**, 1889. p. 167.)

Wasser.

Bei der *Beurtheilung von Trinkwasser* will H. Fleck statt vom Gesichtspunkte der Gesundheitsschädlichkeit von dem der Reinheit ausgegangen wissen. Für reines Trinkwasser stellt er folgende Forderungen: 1. Es soll klar, farblos und geruchlos sein. Der sich etwa abscheidende Bodensatz muss arm an Microorganismen sein. 2. Ein reines Trinkwasser muss einen farblosen Abdampfrückstand liefern. Selbst wenn die Färbung von Eisen und Manganverbindungen herrührt, ist das Wasser als unrein zu betrachten. 3. Es darf sich beim Aufbewahren im geschlossenen Gefäss nach 8 Tagen nicht trüben und nicht braune oder grüne Organismen zeigen. 4. Es soll zur Oxydation pro Liter nicht mehr als 2 mg Sauerstoff verbrauchen. 5. Es soll nicht mehr als $^1/_{10}$ mg Ammoniak im Liter enthalten und sich, mit alkalischer Silberlösung gekocht, nicht trüben. 6. Es soll nicht mehr als 20 mg Chlor und 10 mg Salpetersäure enthalten, wenn gleichzeitig der Gehalt an Ammoniak und organischer Substanz die obige Grenze überschreitet. 7. Es darf keine Spur salpetrige Säure enthalten. 8. Es darf keine Phosphorsäure enthalten. 9. Es soll nicht mehr als 30 deutsche Härtegrade haben. (17. Jahresb. d. chem. Centralst. S. 11; **19**, 1889. p. 852.)

Die Beurtheilung des für häusliche Zwecke bestimmten Wassers bespricht F. Fischer. (**126**, 1889. p. 503—565.)

Ueber die *Beurtheilung des Wassers* von G. Lunge, Halenke, und Schnutz s. **126**, 1889. p. 565.

Beitrag zu Trinkwasseranalysen giebt A. Gawalowski in **130**, 1889. p. 146.

Die *bacteriologische und mikroskopische Wasseruntersuchung* von M. Jolles. Fortlaufende Capitel über die Grundzüge der Wasseruntersuchung; enthalten viel beherzigenswerthe Hinweise. (**130**, 1889. Heft 1 u. f.)

Ueber die *mikroskopische und bacteriologische Untersuchung des Trinkwassers* von Jos. Schrank. (**124**, 1889. p. 513. 535. 557. 577.)

Ueber *bacteriologische Wasseruntersuchungen* von Max Holz. (**134**, 1889. p. 376.)

Untersuchung des Wassers auf Mikroorganismen von C. Schwarz. Derselbe giebt einen Abriss der zu beobachtenden

Digitized by Google

Vorsichtsmaassregeln, des Sterilisirens, Anfertigung der Nährlösung, Ansetzen der Culturen, Färbemethoden. (**134**, 1889. p. 37.)

J. Karlinski untersuchte das *Verhalten der Typhusbacillen im Brunnenwasser*. (**18**, 1889. S. 432.)

D. Cunningham untersuchte das *Verhalten der Cholerabacillen im Wasser*. (**18**, 1889. S. 406.)

Untersuchungen über Brunnendesinfection und den Keimgehalt des Grundwassers stellte C. Fraenkel an. Alle Versuche sprachen für die Anschauung, dass das Grundwasser als solches keimfrei in den Brunnen eintritt und etwaige Verunreinigungen in der Gestalt von Mikroorganismen erst innerhalb des letzteren aufnimmt. — Für Röhrenbrunnen ist 5 %ige Carbolschwefelsäure ein wirksames und leicht entfernbares Desinfectionsmittel, dagegen nicht für Kesselbrunnen. Bei Anwendung von Kalk war zwar ein solches Brunnenwasser selbst von Keimen befreit, jedoch hatte der Niederschlag, den er auf dem Schlammsatz gebildet, nicht genügt, um auch diesen anzugreifen. Das Wasser blieb nur wenige Tage steril, und in der Mehrzahl der Fälle, namentlich überall da, wo es sich um eine einmalige Verunreinigung der Brunnen von oben her handelt, wird man mit Kalk sogar das erforderliche erreichen, das im Brunnen gerade vorhandene Wasser von Mikroorganismen zu befreien. Die Thatsache aber, dass fast alle derartigen Brunnen in jedem Augenblicke wieder neuen Verunreinigungen der bedenklichsten Art, die von oben her und von der Seite ihren Eintritt nehmen, schutzlos preisgegeben sind, muss jede Desinfection derselben von vornherein als ein Unternehmen von sehr vergänglichem Werthe erscheinen lassen. (**127**, VI. p. 23; **36**, 1889. p. 326.)

Ueber *Wasseruntersuchungen* von C. Rullmann. (**19**, 1889. p. 449.)

Ueber *Wasseruntersuchungen* von G. Kassner. Derselbe berichtete über einige auffallende Analysenergebnisse; er fand ein Wasser, welches verhältnissmässig arm an mineralischen Bestandtheilen (Ca; Mg; Cl; SO_3; N_2O_3; N_2O_5) war und trotzdem ziemlich hohe bleibende Härte aufwies. Dieses merkwürdige Verhalten fand durch die Anwesenheit erheblicher Mengen von gelösten Huminsubstanzen seine Erklärung. Ein anderes Wasser enthielt keine salpetrige Säure, wenig organische Substanz, dagegen viel Salpetersäure und etwas Kupfer. Es stammte aus der Nähe einer Kupferkiesgrube. Verf. glaubt, das Kupfersalz habe die Oxydation der kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Substanzen befördert, doch wäre dem entgegenzuhalten, dass ähnliche Befunde auch bei absoluter Abwesenheit von Kupfersalzen sehr häufig sich beobachten lassen. (**134**, 1889. p. 767 u. 1890. p. 17.)

Beiträge zur Untersuchung des Wassers lieferte L. van Itallie. Bei der Untersuchung verschiedener Wasserproben auf salpetrige Säure beobachtete der Verfasser, dass eine Titration der Säure durch Chamäleonlösung ungenaue und widersprechende Resultate

Digitized by Google

ergiebt, wenn das zu untersuchende Wasser sehr viel organische Substanzen enthält, da diese mit der salpetrigen Säure zugleich oxydirt zu werden scheinen. — Bezüglich der Bestimmung der organischen Substanz in Wassern mittels Kaliumpermanganat hat man auf die Anwesenheit von Chloriden Rücksicht zu nehmen, da die Chamäleonlösung durch die bei der Titration frei gemachte Salzsäure nach der Gleichung $KaMnO_4 + 8HCl = MnCl_2 + KaCl + 5Cl + 4H_2O$ zerlegt wird. Der Verfasser zieht aus den von ihm ausgeführten Analysen den Schluss, dass die Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser bei Anwesenheit von Chloriden unrichtige Resultate ergiebt. Bei der Untersuchung der niederländischen Trinkwasser ist vorgeschrieben, die Chloride erst mit schwefelsaurem Silber zu entfernen, bevor man zur Bestimmung der organischen Substanz schreitet. (**19**, 1889. 227. p. 1009.)

Das *specifische Leitungsvermögen des natürlichen Wassers* ist nach E. Reichert eine charakteristische und fundamentale Eigenschaft desselben und seine Angabe sollte bei keiner Wasseranalyse fehlen. Um die Menge der festen Bestandtheile in einem Liter Wasser in Milligrammen zu ermitteln, ist das Leitungsvermögen mit 72,28 (wahrscheinlichster Coëfficient) zu multipliciren. (**125**, 1889. p. 23; **36**, 1889. p. 257; **99**, 1889. p. 194.)

Den häufig auftretenden *Differenzen zwischen Glühverlust und organischer Substanz bei Wasseranalysen* begegnet Th. M. Drown dadurch, dass er nicht mit directer Flamme, sondern durch strahlende Wärme verbrennt. Die Platinschale, welche den Abdampfrückstand enthält, wird in eine weitere Platinschale gestellt, auf deren Boden ein spiralförmig gewundener Platindraht oder ein Platindreieck liegt. Die äussere Schale wird auf mässige Rothgluth erhitzt. Ausserdem empfiehlt Verfasser das Befeuchten mit Ammoncarbonat und Verdampfen des überschüssigen Ammonsalzes. Die erhaltenen Resultate (Glühverlust) waren niedriger und bedeutend gleichmässiger als durch Verbrennen mit directer Flamme. (**37**, 59. p. 82; **38**, 1889. No. 11; **36**, 1889. p. 362.)

Zur *Bestimmung der Alkalien in Wassern* genügt nach Fr. Muck für häusliche und gewerbliche Zwecke meist eine indirecte Methode, welche darauf beruht, dass der Verdunstungsrückstand von einigen hundert Cubikcentimetern des betreffenden Wassers in Sulfate verwandelt wird. Vom Gewicht der Gesammtsulfate zieht man nun dasjenige der in einem anderen Theil des Untersuchungsobjectes bestimmten Gesammtmenge der vorhandenen Kieselsäure, des Calcium- und Magnesiumsulfates ab, und erhält so (bei Anwesenheit von nur geringen Mengen an Eisen und Thonerde) das Gewicht der vorhandenen Alkalien, gewogen als Sulfate. Bei Ueberführung des Verdunstungsrückstandes in Sulfate ist es jedoch schwierig, die Menge der zuzusetzenden Schwefelsäure richtig zu treffen. Nach dem Verfasser gelangt man sehr leicht zum Ziel, indem man den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol — etwa drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf 1 cc — befeuchtet und abbrennt. Bei noch un-

Digitized by Google

genügendem Säurezusatz erscheint die Salzmasse danach trocken, im anderen Falle hingegen feucht und es entwickeln sich alsdann vor völligem Abbrennen des Weingeistes Schwefelsäuredämpfe. So lange dies nicht der Fall ist, wiederholt man das eben beschriebene Verfahren mit dem schwefelsäurehaltigen Alkohol mit immer kleineren Mengen bis zum Eintritt der bezeichneten Erscheinung. Das baldige Eintreten derselben giebt sich jederzeit durch ein lebhaftes Schäumen (jedoch ohne Spritzen) kund, welches Verfasser auf eine nach Ueberführung des Rückstandes in Sulfate eintretende Aetherbildung zurückführt. Das schliessliche Glühen und Behandeln der Sulfate mit Ammoniumcarbonat geschieht in bekannter Weise. (durch **125**, 1889. S. 628.)

Bei *Untersuchung der Trinkwässer auf Blei* ist es nach R. Reynolds durchaus nothwendig, das Wasser mindestens 24 Stdn. in der Leitung ruhen zu lassen, ehe man eine Bestimmung vornehme, um mit Bestimmtheit die Abwesenheit von Blei zu constatiren. (**134**, 1889. p. 575.)

Ueber das *Angreifen von Bleiröhren durch Leitungswasser* von P. F. Frankland. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. S. 241; **126**, 1889. p. 347.)

Zur *quantitativen Bestimmung von Eisen im Wasser* siehe die Methode von A. Jolles im Jahresber. 1888. p. 535; auch **19**, 1889. p. 278.)

Nach J. C. Bell wird das Wasser zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht, in Säure aufgenommen und das Eisen mit Ferrocyankalium colorimetrisch bestimmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. S. 175.)

Ueber *Ausscheidung von Eisenverbindungen aus Leitungswasser und Befreiung von Schwefelwasserstoff* berichtet Kacher. Das Wasser der Charlottenburger Wasserleitung, welches sehr eisenhaltig ist, erhielt beim Stehen im Reservoir während der Nacht eine Trübung durch sich ausscheidendes Eisenoxydhydrat, und beim Oeffnen der Leitung am Morgen machte sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar. Beide Uebelstände wurden dadurch gleichzeitig beseitigt, dass das Wasser aus einem Siebbassin in Gestalt eines heftigen Regens 1,25 m hoch in das eigentliche Bassin fällt und dabei von einem starken Strom frischer Luft durchstrichen wird. Der Schwefelwasserstoffgeruch verschwand völlig, der Eisengehalt sank von 1,657 in 100000 Theilen auf 0,36· (Vierteljahrschr. f. öff. Ges.-Pfl. XX. 1; **36**, 1889. p. 140.)

Ueber die *Einwirkung eiserner Röhren auf das durchgeleitete Wasser* berichtete S. Harvey. Die Nitrate nahmen beim Passiren der Röhren beträchtlich ab, Ammoniak nahm von Spuren bis zu nicht unbeträchtlichen Mengen zu. Der Gesammtstickstoffgehalt des Wassers hatte aber um ²/₃ seines ursprünglichen Gehaltes abgenommen. Es blieb unaufgeklärt, was aus dem fehlenden Stickstoff geworden war; jedenfalls sollte die Thatsache der Veränderung einzelner Bestandtheile des Wassers durch die Einwirkung von eisernen Leitungsröhren zur Vorsicht bei Beurtheilung von Wasser-

Digitized by Google

proben mahnen, deren genaue Herkunft man nicht kennt. (**32**, 1889. p. 442; **130**, 1889. p. 145.)

Zur *Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser* giebt H. Trillich nachfolgendes Verfahren an: 1. Der Magnesiagehalt des Wassers wird gewichtsanalytisch bestimmt. — 2. 100 cc Wasser werden in einem verschliessbaren Absetzglase mit 5 cc Baryumchloridlösung (1 : 10) und 45 cc titrirtem Barytwasser (aus 7 g Barythydrat + 0,2 g Baryumchlorid im Liter) versetzt, gut geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. — Von der geklärten Flüssigkeit werden zweimal je 50 cc entnommen, ohne den Niederschlag aufzurütteln, und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Salzsäure titrirt, wovon 1 cc = 1 mg Kohlensäure. Enthalten 100 cc Wasser *m* mg Magnesia MgO und sind 45 cc Barytwasser = *a* cc Salzsäure und brauchen 50 cc der geklärten Flüssigkeit *b* cc Salzsäure zur Neutralisation, so enthält 1 Liter Wasser $(a - 3 \times b - 1{,}1 \times m) \times 10$ mg freie + halbgebundene Kohlensäure. — 3. Zur gleichzeitigen Bestimmung der Gesammtkohlensäure versetzt man die im Absetzglas zurückgebliebenen 50 cc + Niederschlag mit Cochenilletinctur und neutralisirt mit der erwähnten Salzsäure. Braucht man hierzu *d* cc Salzsäure, so enthält 1 Liter Wasser: $(d - b - 1{,}1 \times m) \times 10$ mg Gesammtkohlensäure. (Ber. der 8. Vers. der fr. Verein. bayr. Vertr. d. ang. Ch. p. 36; **125**, 1889. p. 337; **134**, 1889. p. 475; **19**, 1889. p. 1044; **124**, 1889. p. 604.)

Ueber den *Nachweis von organischer Substanz* (Fäkalstoffen, Harn etc.) in Wasser nach P. Griess siehe Jahresber. 1888. p. 532; auch **36**, 1889. p. 359 u. 696.)

Moses nimmt auf Grund seiner Versuche und Beobachtungen in den Wässern schwerer und leichter oxydirbare organische Substanzen an und ist der Ansicht, dass durch den Stoffwechsel der Bacterien schwerer oxydirbare Substanzen des Wassers in leicht oxydirbare umgewandelt, gleichsam für das Chamäleon aufgeschlossen werden. (durch **36**, 1889. p. 140.)

Zur *Bestimmung des Salpetersäuregehaltes im Trinkwasser* berichtet C. Guldensteeden-Egeling, dass nach der vergleichenden Prüfung, welcher er die bekannten Methoden von Reichardt, Schulze und Mark unterzogen, die Schulze'sche Methode die genauesten, die Mark'sche die ungenauesten Resultate giebt. (**88a**, 1889. p. 15.)

Zur *schnellen colorimetrischen Bestimmung der Nitrate im Trinkwasser* benutzt S. C. Hooker die von Graebe und Glaser vor längeren Jahren beobachtete Reaction, Grünfärbung einer stark schwefelsauren Lösung von Carbazol mit oxydirenden Mitteln. Chloride, selbst wenn in kleinen Mengen vorhanden, sind zu entfernen. Eisen, wenn in grösserer Menge als 0,1 in 100000 Th. vorhanden, muss ebenfalls entfernt werden. Die quantitative Bestimmung soll auf colorimetrischem Wege mit genau bekannten Lösungen ausgeführt werden und hat Verf. mit Sicherheit noch eine Menge von 0,00006 Salpetersäure in 2 cc Wasser nach-

Digitized by Google

gewiesen. — Als Reagentien sind nothwendig: Essigsaure Lösung von Carbazol durch Erwärmen von 0,6 g Carbazol in 100 cc conc. Essigsäure. Schwefelsaure Lösung von Carbazol. Diese Lösung wird durch Vermischung von 1 cc der essigsauren Lösung mit 15 cc conc. Schwefelsäure frisch hergestellt. Eingestellte Lösungen von Kaliumnitrat 0,03 bis 0,39 N in 100000. Lösung von Aluminiumsulfat 5 : 1000. Lösung von Silbersulfat 4,3943 g in 1 Liter. — Die Entfernung der Chloride wird mit Silbersulfatlösung ausgeführt, von welcher 1 cc einem Theil Chlor in 100000 Theilen entspricht, wenn 100 cc angewandt werden. Nachdem aus 100 cc des zu untersuchenden Trinkwassers mit Silbersulfat das Chlor gefällt ist, setzt man noch 2 cc Aluminiumsulfatlösung hinzu und füllt auf 110 auf. Das Ganze wird umgeschüttelt, filtrirt und mit 2 cc des Filtrats die Reaction angestellt. Die Reaction wird in der Weise ausgeführt, dass man 2 cc des von allen störenden Körpern befreiten Wassers mit 4 cc conc. Schwefelsäure mischt und nach dem Erkalten mit 1 cc der schwefelsauren Carbazollösung mischt, darauf vergleicht man die Färbung mit den eingestellten Salpeterlösungen, welche von 0,03 bis 0,39 N in 100000 Theilen ansteigen. Die Ausfällung der Chloride ist allerdings bei Ausführung der Reaction ein wesentliches Hinderniss, jedoch glaubt Verf., dass auch bei der Diphenylaminreaction die Chloride hindernd wirken. (Analyst. 1889. p. 161; **36**, 1889. p. 170 u. 711; **19**, 1889. p. 179 u. 278; **24**, 1888. p. 3302; **134**, 1887. p. 87.)

Zum *Nachweis der salpetrigen Säure* empfiehlt Frankland folgende Reaction: Zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung fügt man 1 Tropfen Sulfanilsäurelösung, dann 1 Tropfen wässeriger Phenollösung und zuletzt Ammoniak. Ist salpetrige Säure vorhanden, so wird eine gelbe bis rothgelbe Farbenreaction eintreten. Die Reaction soll so empfindlich sein, dass sich noch 1 Theil salpetriger Säure in 40000000 Theilen Wasser nachweisen lässt. (Journ. Chem. Society 1888. p. 364; **19**, 1889. p. 417.)

Apomorphin färbt sich mit salpetriger Säure und Nitriten alsbald hellroth, bei irgend erheblichen Nitritmengen blutroth. Zur Prüfung des Trinkwassers ist die Reaction, die sich in den Grenzen derjenigen mit Metadiamidobenzol hält, sehr zu empfehlen. Man löst 0,02 g krystallisirtes salzsaures Apomorphin in 100 cc des zu untersuchenden Wassers auf und säuert mit etwas Schwefelsäure an. Spuren von Nitriten geben sich alsbald durch deutliche Röthung zu erkennen. Salpetersäure ist, wenn verdünnt, ohne Einwirkung; bei concentrirten Lösungen tritt Rothfärbung, wahrscheinlich durch Reduction der Salpetersäure, ein. (**134**, 1889. p. 429.)

Salpetrige Säure wird im Trinkwasser nach Lajoux durch eine Acetophenollösung nachgewiesen, welche er sich durch Mischen von 3 g Phenol in 37 g reinem Essig herstellt. Ist auch nur ganz wenig Nitrit in dem eingedampften Wasser vorhanden, so färbt sich dasselbe auf Zusatz einiger Tropfen der

Digitized by Google

Acetophenollösung gelb. Die Anwesenheit von Nitraten beeinflusst die Reaction nicht. Die Intensität der Gelbfärbung giebt im Vergleich mit Controllösungen von bestimmtem Gehalte ein Maass ab für den Gehalt des Wassers an salpetriger Säure. Salpetersäure wird durch Sulfophenolreagens bestimmt. (75, 1889. V. S. 20; **134**, 1889. p. 783.)

Fr. Musset hat beobachtet, dass bei *Prüfung des Wassers auf salpetrige Säure* mit Jodzinkstärkelösung und Essigsäure insofern eine Täuschung möglich ist, als auch im Wasser enthaltene Bacterien die Ursache der Blaufärbung der Probe sein können. Er empfiehlt deshalb, zur Prüfung auf salpetrige Säure mittelst Jodzinkstärkelösung nur das (essigsaure) Destillat des betreffenden Wassers zu verwenden, wenn man nicht vorzieht, das von den schweizerischen Chemikern vorgeschlagene Diamidobenzol, dessen Empfindlichkeit der Jodzinkstärkelösung nicht nachsteht, zum Nachweis der salpetrigen Säure zu verwenden. (**36**, 1889. p. 195; **19**, 1889. p. 416.)

Diese Mittheilung wird von B. Proskauer bestätigt. Derselbe theilt mit, dass Ruhemann schon vor Jahresfrist über ein Brunnenwasser berichtet habe, bei welchem die Blaufärbung mit Jodzinkstärkelösung lediglich durch in demselben suspendirte Partikelchen hervorgerufen wurde. Ein kleiner Theil des Sedimentes zeigte noch nach zweijähriger Aufbewahrung die nämliche Reaction und erwies sich mikroskopisch als ein Gemenge von Stäbchenbacterien, Kokkenfäden und Hefenpilzen. Unter diesen Umständen empfiehlt auch Proskauer, den Nachweis der salpetrigen Säure durch Metaphenylendiamin zu führen, das von Musset befürwortete Destillationsverfahren scheint ihm nicht sicher genug zu sein. Will man jedoch Jodzinkstärkelösung zum Nachweis benutzen, so ist das Wasser vorher durch ein mehrfaches Filter von dichtem Filtrirpapier zu filtriren, wodurch die Bacterien zurückgehalten werden. — Noch empfehlenswerther soll die von Meldola (Berl. Ber. 17. 256) angegebene Reaction mit *p*-Amidobenzolazodimethylanilin sein. Als Reagens benutzt man eine Lösung von 0,5 g *p*-Amidobenzolazodimethylanilin in 1 Liter verdünnter Salzsäure. Diese Lösung ist roth gefärbt. Will man auf salpetrige Säure prüfen, so fügt man zu dem in einem Stöpselglase befindlichen Wasser einige Tropfen der Meldola'schen Lösung hinzu und unmittelbar darauf einige Tropfen Salzsäure. Darauf wird tropfenweise Ammoniak zugegeben unter jedesmaligem Umschütteln. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure entsteht eine violette bis blaue Färbung, welche durch Bildung einer Tetrazoverbindung bedingt ist. — Proskauer macht noch auf einen Umstand aufmerksam, der beim Nachweise der salpetrigen Säure im Wasser berücksichtigt zu werden verdient, dass man nämlich das Wasser sofort nach seiner Einlieferung in's Laboratorium sowohl auf Nitrite als auch auf Nitrate und Ammoniak untersuchen soll. Es sind dem Verfasser vielfach Wässer durch die Hände gegangen, welche, bald nach der Entnahme untersucht, Salpeter-

Digitized by Google

säure, aber keine salpetrige Säure enthielten; nach längerem Stehen hatte sich auf Kosten der Salpetersäure salpetrige Säure gebildet, deren Menge immer mehr zunahm, wogegen die erstere vollkommen verschwand. Auch wurde ein Wasser beobachtet, dessen Gehalt an Ammoniak mit der Zeit abnahm, während der an Nitriten und Nitraten zunahm. In einem anderen Falle wurde bei der ersten Untersuchung eines Wassers salpetrige Säure und kein Ammoniak gefunden, bei einer zweiten und dritten Prüfung aber das Umgekehrte constatirt. (36, 1889. p. 259; **19**, 1889. p. 513; **134**, 1889. p. 290.)

Zur *Prüfung des Wassers auf Nitrite mit den Griess'schen Reagentien* empfiehlt C. Wurster den Zusatz von etwas essigsaurem Ammoniak, da dann die Nitritreaction viel rascher eintreten soll, als mit verdünnter Schwefelsäure. Besonders empfehlenswerth sind die mit dem essigsauren Ammoniak benetzten Griess'schen Reagenspapiere, welche als „Rothes Griess'sches Reagenspapier" (α-Naphtylamin und Sulfanilsäure) und als „gelbes Griess'sches Reagenspapier" (Metaphenylendiamin) von Schuchardt in den Handel gebracht werden. (**24**, 1889. S. 1909.)

Zur *Bestimmung des organischen Stickstoffs im Wasser* nach dem Verfahren von Kjeldahl von Drown und Martin s. **126**, 1889. S. 545.

Zur *Bestimmung des Stickstoffs im Wasser* von B. Proskauer und M. Zülzer. (**18**, 7. p. 186.)

Zur *Sauerstoffbestimmung im Wasser* hat Max Müller folgendes Verfahren veröffentlicht. Löst man in dem zu untersuchenden Wasser eine geringe Menge reines Mangansulfat auf und lässt unter Luftabschluss einige Cubikcentimeter concentrirte Kali- oder Natronlauge hinzufliessen, so scheidet sich Manganhydroxydul als weisser voluminöser Niederschlag aus. Letzteres bindet schnell und vollständig allen gelösten Sauerstoff, indem es in braunes Manganoxyd oder Manganoxydul übergeht. Bringt man nun — abermals unter Abschluss der Luft — wenige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure, in welcher einige Krystalle reines Kaliumjodid gelöst sind, zu dem Wasser, so wird unter diesen Umständen, indem sich das Manganoxyd zu Manganchlorür löst, Chlor frei, welches aus der vorhandenen Jodwasserstoffsäure eine äquivalente Menge Jod abscheidet. $2MnSO_4 + 4KOH = 2Mn(OH)_2 + 2K_2SO_4$; — $2Mn(OH)_2 + O + H_2O = Mn_2(OH)_6$; — $Mn_2(OH)_6 + 6HCl = 2MnCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$; — $Cl_2 + 2HJ = J_2 + 2HCl$. Das ausgeschiedene Jod wird unter Zusatz von Stärkelösung als Indicator mittels $^1/_{20}$-Normal-Natriumhyposulfitlösung titrirt und auf Sauerstoff berechnet. J_2 entsprechen O; also 16 Gewichtstheile Sauerstoff bringen schliesslich 254 Gewichtstheile Jod zur Ausscheidung. Ueber die Ausführung der Methode siehe **38**, 1889. No. 73; **36**, 1889. p. 717.)

Die *Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs* in ähnlicher Weise von L. W. Winkler. (**24**, 1888. p. 2848; **130**, 1889. p. 66; **38**, 1888. Rep. p. 307; **133**, 1889. p. 121.)

Digitized by Google

H. E. Roscoe und J. Lunt empfehlen eine Verbesserung des Schützenberger'schen Verfahrens. (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889. p. 729; **126**, 1889. p. 614.)

Ueber *Luft- und Sauerstoffgehalt des Wassers der Dresdener Wasserleitung* berichtet L. Legler im 14. bis 17. Jahresber. d. chem. Centralst. f. öff. Gesundh.-Pfl. Dresden. Das Leitungswasser enthält 19,96 bis 28,93 cc Luft im Liter mit 20,80 bis 28,10 % Sauerstoff (das Elbwasser enthielt 19,44 bis 24,81 cc Luft mit 29,58 bis 33,37 % Sauerstoff). Das oft beobachtete Schäumen des Leitungswassers ist die Folge eines erhöhten Luftgehaltes und eines gleichzeitigen erhöhten Sauerstoffgehaltes der in Wasser gelösten Luft.

Beitrag zur Kenntniss der Grundwässer der Stadt Pilsen; Analysen von Fr. Kundrát. (**130**, 1889. p. 37.)

Beiträge zur Untersuchung des Wassers des Wolga-Reservoirs und der Sammelbrunnen der Samara'schen Wasserleitung in sanitärer und chemischer Beziehung von A. Theegarten. (**133**, 1889. p. 417 u. 433.)

Chemische Untersuchung des Dnjeprwassers in Kiew im Juni und August 1887 von M. Kubly. (**133**, 1889. p. 33 u. 49.)

Ueber den *Nitratgehalt des Regens in Tropengegenden* berichteten A. Muntz und V. Marcano. Während die Stickstoffmengen, die dem Boden durch den Regen zugeführt werden, in unserem Klima fast ganz ausser Acht gelassen werden können, erreichen dieselben in den Tropengegenden eine ganz beträchtliche Höhe und entsprechen daselbst auf Natriumnitrat umgerechnet einem Quantum von ca. 50 kg pro Hektar Land. (**43**, 108. p. 1062; **75**, 1889. p. 129; **19**, 1889. p. 956.)

Regenwasser zu Rothamsted untersuchte R. Warington. (Journ. Chem. soc. 1889. S. 537.)

Ueber die *schwarzen Gewässer der Aequatorialgegenden* theilen A. Muntz und V. Marcano einige Beobachtungen mit. (Acad. de scienc. 1888. p. 908; **19**, 1889. p. 515.)

Eine *Untersuchung des fruchtbar machenden Wassers des Nils* veröffentlichte A. Muntz. (Acad. de scienc. 1889. p. 522; **75**, 1889. T. 19. p. 602; **19**, 1889. p. 763.)

Ueber die *Schädlichkeit des Gassperrwassers für Fische* berichtete H. Kämmerer. (Ber. üb. d. 8. Vers. d. fr. Verein. bayr. Vertr. d. ang. Ch. p. 28; **19**, 1889. p. 1044; **134**, 1889. p. 653; **124**, 1889. p. 603.)

Von den zahlreichen die Abwässerfrage behandelnden Arbeiten seien nur die folgenden erwähnt:

Zur *Frage der Abwasserreinigung* von H. Schreib. (**38**, 1888. p. 1489 u. 1889. p. 17 u. 30; **19**, 1889. p. 36 u. 327.)

Untersuchung und Beurtheilung von Abwasser von F. Fischer. (**126**, 1888. Decemberheft.)

Die *Bedeutung der Abwasserfrage für die chemische Industrie* von F. Fischer. (**126**, 1889. p. 595.)

Digitized by Google

Mineralwasser.

Ueber *kupferhaltiges Sodawasser* von A. Goldammer. Zur Prüfung der Verzinnung von Mineralwasserapparaten wendet man am besten kohlensaures destillirtes Wasser an, welches man 1 bis 3 Tage unter Druck in dem Apparate stehen lässt. Von grösseren Apparaten dampft man 3 bis 5 Liter (bei kupfernen Schankcylindern genügt die Hälfte) auf etwa 100 cc ein und versetzt nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure mit 20 cc starkem Schwefelwasserstoffwasser; eine gelbe oder hellbraune Färbung zeigt lediglich Zinn an, welches stets anwesend ist. Eine dunklere Färbung der Flüssigkeit (auch ohne Niederschlag) deutet auf Kupfer oder Blei. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, in Salpetersäure gelöst und ein Theil der Lösung mit Ammoniak auf Kupfer, ein anderer Theil mit Schwefelsäure und Spiritus auf Blei geprüft. In den meisten Fällen ist die Ursache des Kupfergehaltes eines Sodawassers das lange Lagern auf schlecht verzinnten Schankcylindern; Blei kann entweder durch Löthungen oder durch Verwendung von bleihaltigem Zinn zur Verzinnung in die Apparate gelangen. (**36**, 1889. p. 727.)

Ueber den *Metallgehalt künstlicher Mineralwässer und anderer Getränke* berichtete auch P. Soltsien. Derselbe fand Zink und Antimon, herrührend von rothem Kautschuk, welcher zum Verschluss der Flaschen in Form von Ringen diente. (**134**, 1889. p. 368.)

Gutachten des Kaiserl. Königl. österreichischen Obersten Sanitätsraths über den *Bleigehalt der Soda-Syphon-Verschlüsse* siehe **130**, 1889. p. 137.

Die *Mineralwasserfabrikation mit flüssiger Kohlensäure* wurde von R. Mattern unter Beigabe von Abbildungen einiger Apparate ausführlich beschrieben in **134**, 1889. p. 725.

Einige Bemerkungen hierzu von der Actiengesellschaft für Kohlensäure-Industrie s. **134**, 1889. p. 732.

Fabrikation künstlicher Mineralwässer. Die auf Veranlassung des Vorstandes des Vereins Deutscher Mineralwasser-Fabrikanten gesetzlich eingetragene Schutzmarke darf nur von einem Mitgliede und nur dann angewendet werden, wenn es sich zuvor verpflichtete, zur Bereitung seiner Fabrikate 1. nur reines destillirtes Wasser, 2. nur solche Chemikalien, welche hinsichtlich ihrer Reinheit den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechen und 3. nur chemisch reine Kohlensäure zu verwenden. 4. Die Bereitung der sogenannten Heilwässer erfolgt nach den vom Vereine nach sorgfältigster Prüfung ausgewählten Analysen, welche seiner Zeit veröffentlicht worden sind. 5. Die Fabrikate der Mitglieder unterliegen jeder Zeit der Controle des Vereins. (**36**, 1889. p. 190.)

Zur *Bestimmung der Borsäure in Mineralwässern* gab R. Fresenius folgende Methode an: 36350 g Wasser wurden mit kohlensaurem Kali bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt, der sich abscheidende Niederschlag abfiltrirt, der ausgewaschene

Digitized by Google

Niederschlag, welcher noch borsäurehaltig war, in Salzsäure gelöst, wieder mit kohlensaurem Kali gefällt und filtrirt. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur feuchten Salzmasse eingedampft, die Borsäure durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit 96 %igem Alkohol extrahirt. Die alkoholische Borsäurelösung wurde mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, abdestillirt, auf einen kleinen Rest eingedampft und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die schliesslich erhaltene Salzmasse wurde mit siedendem Wasser erschöpft, filtrirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, darauf mit Kalilauge und etwas kohlensaurem Kali die alkalischen Erden gefällt. Die Borsäure wurde schliesslich nach dem Verfahren von A. Stromeyer als Borfluorkalium abgeschieden und nach der Befreiung geringer Mengen von Kieselfluorkalium als solches gewogen. (**125**, 1889. p. 204; **36**, 1889. p. 525.)

Bacterien in natürlichen Mineralwässern. C. Reinl fand, dass einige der als Getränk viel benützten Mineralwässer ziemlich zahlreiche entwickelungsfähige Keime enthalten. Diese kommen jedenfalls durch die Manipulation der Füllung und die Flaschen selbst in die Wässer, denn in den ursprünglichen Quellen sind nur sehr wenige Keime enthalten. Es würde demnach insbesondere den zu verwendenden Flaschen grosse Aufmerksamkeit zu schenken sein. (durch **36**, 1889. p. 45.)

Chemische Untersuchung des Wassers der neuen (Ottilien-) Quelle in Suhl in Thüringen; von E. Reichardt. (**19**, 1889. p. 675.)

Die *Analyse eines Mineralwassers aus Kamerun* theilte P. Rasenack mit. (Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt V. p. 360; **36**, 1889. p. 507.)

Untersuchung der heissen Quellen „Knjashewo" und „Jukari-Banja" bei Sofia in Bulgarien; von A. Theegarten. (**133**, 1889. p. 65 u. 81.)

Analyse des durch Ausfrierenlassen concentrirten Mineralwassers der Marienquelle in Chatelguyon (Puy-de-Dôme). (**75**, 1889. T. 19. p. 296; **19**, 1889. p. 524.)

W. Thörner untersuchte das Wasser aus dem *Germaniabrunnen zu Schwalheim.* (**126**, 1889. p. 304.)

Natürliche ungarische Bitterwässer hat O. Hehner geprüft. Die ausserordentlich grosse Verschiedenheit derselben geht aus folgenden Zahlen hervor:

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
Magnesiumsulfat . .	162	159	170	215	196	291	304
Natriumsulfat . .	155	181	210	201	220	208	211

Probe D. und G. ist dasselbe Wasser zu verschiedenen Zeiten. (Analyst. 1889. p. 36; **36**, 1889. p. 342; **133**, 1889. p. 407.)

Digitized by Google

III. Toxikologie.

Chemischer Theil.

Zu dem Giftmordprocess in Gera schrieb Th. Husemann. In den Verhandlungen dieses Processes erblickt der Verfasser wiederum ein Beispiel, dass eine mit Sorgfalt ausgeführte Untersuchung eines chemischen Experten von einem anderen kritisirt wird. Es ist nichts leichter, so folgert Husemann weiter, als Ausstellungen an einer Untersuchung zu machen, zu finden, dass manche nicht angewendete Methoden sicherer wären, dass manche Reactionen nicht ganz zuverlässig wären u. a. m., was z. Th. wenigstens auf persönliche Liebhabereien zurückzuführen ist. Dadurch wird nach Husemann nicht allein das Gericht unsicher, sondern auch die Aerzte, welche auf der Grundlage der chemischen Expertise ihr Gutachten erstatten müssen. In der Regel werden die Aerzte bei derartigen Angriffen das ganze Gutachten für werthlos halten und auf Grundlage der Symptome und des Befundes ein „Wahrscheinlichkeitsgutachten" abgeben, mit welchem dem Gerichte nichts gedient ist. Es können dadurch wichtige Punkte, wie hier die Abwesenheit des Arsens, vollständig unbeachtet bleiben.

Es kann gewiss kaum einem Zweifel unterliegen, dass auch die Stellung der chemischen Sachverständigen dadurch eine weder angenehme noch in den Augen der Welt sehr geachtete wird. Es würde deshalb für alle Theile nützlich und erspriesslich sein, wenn derartige Kritiken an den Methoden, nach denen bei chemischer Aufsuchung der Gifte gearbeitet wird, unterbleiben könnten, ohne dass dadurch in irgend welcher Weise die Mittel der Vertheidigung beschränkt werden.

Es ist dies ohne Zweifel möglich, wenn im Wege der Verordnung ein Regulativ festgestellt wird, welches dem chemischen Experten die von ihm vorzunehmenden Operationen genau vorschreibt und den Gang angiebt, den er zu befolgen hat. Es muss ein solches Regulativ detaillirte Angaben über das Nothwendige haben, was geschehen muss, um dem Gerichte Sicherheit zu geben, dass das Resultat der Untersuchung über jeden Zweifel erhaben ist.

Digitized by Google

Die Möglichkeit der Herstellung einer solchen Anweisung ist gewiss nicht zu bezweifeln. Die Hauptsachen in Bezug auf die Untersuchung stehen fest. Die Wissenschaft steht ja freilich nicht still, es können neue Wege, neue Reactionen gefunden werden. Aber das Regulativ braucht ja auch nicht die Anwendung solcher zu verbieten, sie braucht ja den Chemiker nicht zu beschränken, um nach der vorgeschriebenen Grundlinie zu arbeiten. Wo er Mittel hat, die Beweiskraft zu vervollkommnen, muss dies unbenommen bleiben. Wo sich durch neue Studien Fehler der Methode finden, lassen sich diese leicht durch eine Verordnung, zu der es ja nicht erst des complicirten Apparates der parlamentarischen Commissionen bedarf, berichtigen.

Ein solches Regulativ hat nichts Besonderes. Wir besitzen in Preussen lange eine Vorschrift, welche ganz genau den bei den Sectionen zu beobachtenden Gang, auch für Specialfälle, z. B. gerade bei Verdacht auf Vergiftung, vorschreibt. Das Motiv seiner Einführung ist die Nothwendigkeit, dass der Staat in gerichtlichen Fällen das Uebersehen wichtiger Veränderungen unmöglich machen will. Ohne eine solche Garantie kann ein richtiges gerichtsärztliches Gutachten überhaupt nicht abgegeben werden. Gerade so verhält es sich mit den dem Gerichtsarzte als Grundlagen seiner Begutachtung vorliegenden chemischen Untersuchungen. Es ist ihm in Vergiftungsfällen überhaupt unmöglich, ohne von der Richtigkeit des chemischen Befundes überzeugt zu sein, ein Gutachten abzufassen. Ohne den chemischen Beweis ist der Vergiftungsbeweis nur ausnahmsweise mehr als ein Wahrscheinlichkeitsbeweis.

Der Vorschlag, die forensisch-chemischen Untersuchungen für Deutschland einheitlich zu regeln, ist für Deutschland neu. Vor längeren Jahren hat ihn aber schon der durch die Entdeckung der Ptomaïne bekannte italienische Chemiker Selmi gemacht, ja derselbe hat das italienische Ministerium der Justiz vermocht, eine Commission von Sachverständigen zu ernennen, welche einen Entwurf für ein solches Regulativ abfassen sollte. Selmi, der zum Präsidenten dieser Commission ernannt wurde, hat einen solchen ausgearbeitet. Mit dem unerwarteten Ende des verdienten Forschers ist die Angelegenheit freilich wieder liegen geblieben. (**134**, 1889. p. 719 u. 749.)

Anwendung der Electrolyse in der gerichtlichen Chemie. L. van Itallie stellte Versuche an, um festzustellen, welche geringe Mengen von giftigen Metallen mittels Electrolyse noch erkannt werden können. Der Nachweis von Arsen und Antimon durch Nachweis der betreffenden Wasserstoffverbindungen gelang noch bei 0,27 mg Arsenigsäure in 250 cc Speisebrei, beziehentlich 20 mg Brechweinstein in 300 cc. Kupfer, Quecksilber, Silber, Blei, Zink wurden in der Weise nachgewiesen, dass die Niederschläge an der negativen Electrode in entsprechenden Flüssigkeiten gelöst und wie bekannt nachgewiesen wurden. Es waren noch nachweisbar in 300 cc Speisebrei je 10 mg Kupfer-

Digitized by Google

sulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleiacetat oder Zinksulfat. Zur Electrolyse dienten 10 kleine Elemente aus Kohle und Zink, in verdünnter Schwefelsäure befindlich und hintereinander geschaltet. Benutzt wurde ein Voltameter, in welches der Speisebrei kam. Die Methode lässt schnell erkennen, ob man es mit einem Metallgift zu thun hat, ohne dabei einen Verlust an Material befürchten zu müssen. (**88a**, 1888. p. 311; **14**, 1889. p. 1056; **134**, 1889. p. 682; **36**, 1889. p. 762.)

Ueber den *Nachweis des Broms und Jods in Vergiftungsfällen* nach Vitali siehe Jahresber. 1888. p. 543; ausführlichere Mittheilungen finden sich in **99**, 1889. p. 651 u. 673.

Ueber das *Wesen der Arsenvergiftungen* berichteten Brouardel und Souchet. Bei chronischen Arsenvergiftungen kann man 4 von einander verschiedene Phasen annehmen: Das Arsen greift zuerst die Verdauungsorgane und deren Drüsen an, während es zugleich theilweise in dem Urin ausgeschieden wird. Von den Verdauungsorganen geht es nach der Brust und den Abdominalorganen, wie Lunge, Leber, Netz. Von diesen Organen aus geht es in die äusseren Gewebe und dann in Haare, Nägel, Haut. Zuletzt findet man es in den Knochen. Hier konnte es 40 Tage nach dem Genuss noch nachgewiesen werden. (d. **134**, 1889. p. 762; **133**, 1889. p. 508; **38**, 1889 p. 999; **99**, 1889. p. 758.)

Einige bei Arsenikvergiftungen entstehende Fragen bespricht Hills. Zunächst fragt es sich, ob die im Körper aufgefundenen Arsenikmengen zur Verursachung des Todes genügen. Das im Magen und in den Eingeweiden aufgefundene Arsenik verursacht den Tod nicht, sondern stellt nur diejenige Menge dar, welche nach der Absorption des Arsens und Entfernung desselben durch Erbrechen u. s. w. zurückgeblieben ist. Wenn allerdings viel Arsenik im Magen gefunden wird, so ist es klar, dass eine grosse tödtliche Dosis vorhanden war, während die Auffindung geringer Mengen durchaus keinen Rückschluss auf die beigebrachte Arsenmenge gestattet. Zudem isolirt der Chemiker überhaupt nicht alles im Körper vorhandene Arsen. Es ist ausserdem überhaupt nicht bekannt, welche Arsenmenge nothwendigerweise zur Herbeiführung des Todes absorbirt werden muss, so dass keinenfalls aus der Auffindung von Arsen ohne weitere Symptome auf das Vorhandensein einer Vergiftung geschlossen werden darf. Die Frage, ob das Arsenik vor oder nach dem Tode in den Körper gebracht wurde, ist nicht zu entscheiden. Arsenik wird auch nach dem Tode im Körper durch Diffusion in die entferntesten Theile geführt. Selbst Reese's Annahme, dass die Anwesenheit von Arsen im Harn sicher beweise, dass Arsenik zu Lebzeiten beigebracht sei, ist von Miller widerlegt worden. Sehr wichtig ist die Entscheidung, ob das gefundene Arsenik aus Erdboden stammt. Ist Arsenik beim Eintritt des Todes im Körper zugegen, so kann es noch nach 15—20 Jahren sicher nachgewiesen werden, obgleich eine Verminderung des Arsenikgehaltes stattfindet. Die Mumifikation ist durchaus kein Anhalt, um auf Arsen zu schliessen.

Digitized by Google

Die Frage, ob der Tod durch Arsenik erfolgt sein kann, trotzdem Arsenik nicht nachzuweisen ist, muss entschieden bejaht werden. Der Tod kann innerhalb weniger Stunden eingetreten sein und man kann im Magen und in den Eingeweiden in Folge von Erbrechen u. s. w. kein Arsenik finden. Grohe und Mosler führen einen Fall an, dass ein Kind innerhalb 17 Stunden in Folge des Genusses von grüner arsenikhaltiger Farbe starb, jedoch Arsen sich nur in dem Erbrochenen, aber selbst nicht spurenweise im Magen und in den Eingeweiden nachzuweisen war. Was die Ausscheidung des Arsens anbetrifft, so erfolgt dieselbe vollständig erst nach länger als 14 Tagen. (durch **99**, 1889. p. 933.)

Zum *Giftmordprocess Speichert* veröffentlichte R. Otto aus einem von ihm gehaltenen Vortrage die folgenden Beiträge. Bekanntlich hatte Sonnenschein in der exhumirten Leiche der Frau Speichert Spuren von Arsen gefunden; hierauf sowie namentlich auf den Seitens der ärztlichen Experten hervorgehobenen Umstand, dass die Leiche der Frau Speichert bei der Ausgrabung mumificirt gewesen sei, wurde die Anklage gegen Speichert begründet. Im 1882, nach Sonnenschein's Tode, erklärte Otto das Gutachten des ersteren als anfechtbar, dass nämlich die von Sonnenschein gefundenen Spuren Arsen aus den angewendeten Reagentien, vornehmlich dem Schwefelwasserstoffgas, herrühren könnten, und dass jene Leichentheile frei von Arsen gewesen wären; auch Bischoff in Berlin sprach sich gegen die Stichhaltigkeit des Sonnenschein'schen Gutachtens aus. Gleichwohl wurde die Wiederaufnahme des Verfahrens seitens des Oberlandesgerichts Posen abgelehnt. In einer Abhandlung: „Arsenvergiftung und Mumification" unterwarf Löwig das Gutachten Sonnenschein's und das der Mediciner einer Kritik und kam ebenfalls zu der Ueberzeugung, dass das bei der chemischen Analyse in Spuren gefundene Arsen nur aus dem Schwefelwasserstoff herrührte und dass die Mumification der Leiche durch Einwirkung des Grundwassers auf den eichenen Sarg, d. h. durch Bildung von Lohe erfolgte. Die Folge dieser Abhandlung war die Beurlaubung Speichert's aus dem Zuchthause (1886) und die nochmalige Exhumirung der Leiche der Frau Speichert, wobei sich zeigte, dass alle Weichtheile verschwunden waren und nur noch das Knochengerüst, vermoderte Reste des Sarges und Ueberbleibsel des seidenen Leichenkleides vorgefunden wurden. Diese Gegenstände nebst der Erde aus dem Grabe wurden an Hofmann und Rammelsberg in Berlin zur Untersuchung gegeben. Der Antrag auf Wiederaufnahme des Verfahrens wurde aber 1887 vom Oberlandesgericht zu Posen abgelehnt und Speichert musste wieder in das Zuchthaus zurückkehren, wo er bald darauf verstarb. Aus dem Gutachten Hofmann's (Rammelsberg konnte wegen Erkrankung an der Untersuchung nicht theilnehmen), soweit dasselbe in den Abweisungsgründen enthalten ist, sei das Folgende als bemerkenswerth hervorgehoben: In den exhumirten

Digitized by Google

Knochen und der Kirchhofserde von verschiedenen Stellen und entfernt vom Grabe fand Hofmann Spuren von Arsen. Auch in Sand und Ackererde aus der Umgebung von Berlin, in Seidenzeug aus allen Grosshandlungen Berlins, in einem Seidenkleid seiner Frau, welche Gegenstände Hofmann untersuchte, fand derselbe Spuren von Arsen. Die Menge Arsenik im ganzen Knochengerüst der Frau Speichert berechnet Hofmann auf 1,6 mg. Da nun die normalen Knochen kein Arsen enthalten, so musste alles in den Knochen der Frau Speichert gefundene Arsen von Aussen, also bei Lebzeiten in den Organismus gelangt sein, zumal das in der Grabeserde und dem Seidenzeug enthaltene Arsen wasserunlöslich ist, jenes also nicht aus diesem stammen könne. Dagegen löst sich das Arsen der Grabeserde in Ammoniak, und so wäre die Möglichkeit gegeben, dass das bei der Verwesung gebildete Ammoniak das Arsen aus der Grabeserde und dem Seidenzeug gelöst und so in die Leiche und die Knochen übergeführt habe. Das Gericht will von einer solchen Zuführung jedoch nichts wissen. Der Fall Speichert wird dazu beitragen, dass die Mumificirung nicht mehr als untrügliches Zeichen für eine stattgehabte Vergiftung mit Arsen gelten, sowie dass die Verwendung von arsenhaltigem Schwefelwasserstoff nicht mehr stattfinden wird. Sicherlich wird es aber auch nicht ausbleiben, dass Versuche in grossem Maassstab angestellt werden, um die Richtigkeit der von Hofmann aufgestellten Anschauung zu beweisen. (**36**, 1889. p. 165; **134**, 1889. p. 101; **116**, 1889. p. 129.)

Ueber *Localisation des Quecksilbers nach Sublimatvergiftung und über den Nachweis des Quecksilbers* berichtete Ludwig. Nach Quecksilbervergiftung lagert sich dasselbe hauptsächlich in Leber, Milz und — besonders nach acuten Vergiftungen — Nieren ab. In der Galle, im Gehirn, in Muskeln und Knochen finden sich nur geringe Mengen. Oft fand sich auch im Dickdarm viel Quecksilber, wobei der Dickdarm alsdann Diphtheritis ähnliche Processe zeigte. In Wurst eingehülltes Quecksilberchlorid tödtete Hunde nicht, selbst wenn weit über letale Mengen zur Verabreichung kamen. — Bei der Behandlung der Organe mit Kaliumchlorat und Salzsäure entstehen krümliggelbe Massen, die hartnäckig Quecksilber zurückhalten; bei der Zerstörung in gewöhnlicher Weise werden nur 60 % des Quecksilbers in Lösung gebracht, der Rest befindet sich in jenen unlöslichen Verbindungen. L. erhitzt deshalb die zerkleinerten Organe 3—4 Stunden lang mit Salzsäure am Rückflusskühler, versetzt nach dem Abkühlen mit etwas Kaliumchlorat, filtrirt, fällt mit Zinkstaub bei 50—60°, was mit derselben Flüssigkeit mehrmals zu wiederholen ist. Das Zinkamalgam wird auf Asbestfilter gesammelt, gewaschen, im Luftstrom getrocknet, dann im Luftstrom in einer Glasröhre durch Erhitzen das Quecksilber abdestillirt. Die Quecksilberdämpfe müssen eine Schicht glühenden Kupferoxyds und eine Schicht glühenden Kalkes durchstreichen und werden schliesslich in einer gekühlten U-Röhre verdichtet.

Digitized by Google

Es werden 97,5—98 % des angewendeten Quecksilbers wiedergewonnen. (**92**, 1889. p. 70; **124**, 1889. p. 54; **36**, 1889. p. 459; **133**, 1889. p. 92; **134**, 1889. p. 661; **99**, 1889. p. 151.)

Den *Nachweis von Quecksilber in thierischen Secretionen* führt Merget in folgender Weise: Die zu untersuchenden Substanzen (Speichel, Harn, Milch, Kothmassen, Speisereste oder Eingeweide) werden (eventuell in passender Zerkleinerung) mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und einige Minuten lang gekocht und so das Quecksilber in Nitrat übergeführt. Verfasser hat sich durch vergleichende Versuche davon überzeugt, dass eine vorherige Zerstörung der organischen Substanz durch Salzsäure und chlorsaures Kalium überflüssig ist. Das Quecksilber wird dann durch Kupfer ausgefällt, doch darf die Flüssigkeit nicht zu sauer reagiren, sie soll in Berührung mit einem Stückchen Kupfer keine Gasblasen entweichen lassen; eventuell wird der Säuregrad durch Ammoniumcarbonat verringert. Durch Breitschlagen eines ca. 1 mm dicken, mit Salpetersäure gut gereinigten Kupferdrahtes erhält man einen Kupferstreifen, welcher in obige Flüssigkeit gebracht wird. Nach Verlauf von 36 Stunden hat sich alles Quecksilber abgeschieden, der Kupferstreifen wird mit reinem Wasser abgewaschen, vorsichtig mit Seidenpapier getrocknet und in Berührung mit empfindlichem ammoniakalischen Silbernitratpapier gebracht. Wenn nicht zu geringe Mengen von Quecksilber vorhanden waren, so rufen die Quecksilberdämpfe auf dem Silberpapier sofort einen mehr oder weniger dunkel gefärbten Fleck hervor, bei sehr geringen Mengen Hg erscheint der Fleck erst nach einigen Minuten. Durch diese Probe kann 0,00001 g Quecksilber in 100 cc Flüssigkeit nachgewiesen werden. (**75**, T. XIX. 1889. p. 444; **19**, 1889. p. 616.)

Zum *toxikologischen Nachweis von Quecksilbercyanid* wendet Vitali die Selmi'sche Methode in folgender modificirter Form an. Die zu untersuchende Masse wird erforderlichen Falles mit Weinsäure angesäuert, sodann mit gefälltem Calciumcarbonat neutral gemacht, mit wenig überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser versetzt, das Gefäss verstopft in der Kälte 24 Stunden stehen gelassen, event. von Neuem Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, ein Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet, das auftretende Gas zur Bindung des Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von salpetersaurem Wismut in verdünnter Salpetersäure und schliesslich zur Bindung der Blausäure in verdünnte Kalilauge geleitet. Mit letzter Flüssigkeit werden dann die Reactionen auf Blausäure angestellt. Um mit Hülfe von Kalkwasser Blausäure nachzuweisen, wird der mit Blausäure beladene Wasserstoff in Kalkwasser geleitet, dies stark eingedampft und mit einer kaltgesättigten, gleichfalls eingedampften Lösung von Pikrinsäure in Kalkwasser in der Hitze versetzt, worauf sofort die blutrothe Färbung der isopurpursauren Salze auftritt, wenn Blausäure vorhanden war. (**32**, 1889. II. 392; **36**, 1889. p. 741; **133**, 1889. p. 571.)

Digitized by Google

Zur *Diagnose der Bleivergiftung* soll man nach Moulin die Haut mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat in Wasser bestreichen, wobei durch Bildung von Schwefelblei schwarze Flecken entstehen. Das Blei wird von der Haut secernirt, und die Reaction tritt auch an den stets von Kleidern bedeckten Körpertheilen ein. Diese Reaction tritt früher auf als die blaue Verfärbung des Zahnfleisches. (durch **36**, 1889. p. 435.)

Zum *Nachweis des Kaliumchlorats* in gerichtlichen Fällen giebt Vitali folgende Reactionen an: 1. Man behandelt einige Krystalle des erhaltenen Salzes im Reagensglas mit 1 oder 2 Tropfen concentrirter Salzsäure; es tritt eine grünlich-gelbe Färbung und ein stechender Geruch nach Chlor auf, welch letzteres man leicht durch Jodstärkepapier erkennt. Der grünlichgelben Flüssigkeit fügt man einige Tropfen eines trüben, bräunlichen Gemisches zu, welches man erhält, indem man eine sehr verdünnte Lösung von Goldchlorid mit einer ebensolchen von Oxalsäure erwärmt; die Mischung wird sofort klar und gelblich, wenn Kaliumchlorat vorhanden ist, und durch Zusatz von einigen Krystallen Eisenoxydulsulfats wieder braun und trüb. Besteht das zu untersuchende Salz aus Kaliumnitrat, so wird bei gleicher Behandlung das Gold nicht gelöst. — 2. Das Verfahren bei einer zweiten Reaction, um das chlorsaure Salz von salpetersaurem Salz zu unterscheiden, ist folgendes: In 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure löst man unter Umrühren mit einem Glasstab einen kaum sichtbaren Krystall des chlorsauren Salzes, wodurch man eine orange-rothe Flüssigkeit erhält, welche nach Zusatz eines Tropfens Benzol eine zuerst grüne, dann himmelblaue Farbe annimmt. Es ist nothwendig, dabei einen Ueberschuss an Schwefelsäure zu vermeiden. Mit salpetersaurem Salz entsteht nur eine schwache Gelbfärbung. — 3. Indem man der vorher erwähnten Lösung eines Krystalles chlorsauren Salzes in conc. Schwefelsäure eine Spur Anilin oder eines seiner Salze zufügt, erhält man eine prachtvoll himmelblau-violette Färbung, welche durch einige Tropfen Wasser noch gehoben wird; salpetersaure Salze verhalten sich nicht so. (**87**, 1888. p. 353; **19**, 1889. p. 328.)

Ueber eine *dreifache Vergiftung durch Colchicum autumnale, complicirt durch Anwesenheit von Spuren von Arsen.* Einen sehr lehrreichen Beitrag zur forensischen Chemie, welcher an die Mittheilung von Poleck (s. Jahresber. 1887. p. 596) erinnert, laut welcher bei einer Phosphorvergiftung in erster Linie das den Phosphor verunreinigende Arsen aufgefunden wurde, liefert H. Brunner. Der Thatbestand war folgender: Im Jahre 1885 waren in einem Dorfe des Waadtländer Jura drei Kinder unter den Erscheinungen einer schweren Vergiftung erkrankt und gestorben. Die chemische Untersuchung der Leichentheile wurde Brunner übertragen und demselben die Vergiftung durch ein metallisches Gift als wahrscheinlich hingestellt. Während die Leichentheile von zwei der Kinder keine Spur von Arsen ergaben, lieferte die Leber des dritten Kindes einen schwachen,

Digitized by Google

Magen und Gedärme des nämlichen Kindes dagegen einen deutlichen Arsenspiegel. Dieser Befund führte dazu, die ganze Untersuchung nochmals zu wiederholen. Das Resultat dieser Wiederholung war, dass nunmehr auch aus den Objecten der ersten beiden Kinder sehr geringe, aus denjenigen des dritten Kindes wiederum deutlichere Mengen Arsen abgeschieden wurden. Es liess sich jedoch nachweisen, dass die zweifelhaften Spuren Arsen bei den ersten beiden Kindern jedenfalls aus dem zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffes benutzten Schwefeleisen stammten, während gleichzeitig festgestellt wurde, dass die Arsenmenge bei dem dritten Kinde aus dem Bismuthsubnitrat stammte, welches diesem Kinde als Medicament gereicht worden war. Der inzwischen gefänglich eingezogene Vater des Kindes war zugleich in den Verdacht gelangt, seinen kurz vorher gestorbenen eigenen Vater gleichfalls vergiftet zu haben; nachdem aber der Experte die obige Aufklärung gegeben, unterblieb die bereits angeordnete Exhumirung der Leiche des Vaters. Die weitere Untersuchung ergab nun als Todesursache eine Colchicumvergiftung, indem aus den Leichentheilen sich Colchicin gewinnen und als solches chemisch und physiologisch nachweisen liess. Die Kinder hatten die in der Nähe der Behausung massenhaft wachsende Herbstzeitlose gegessen, der Vater war unschuldig. Welche Quelle von Irrthümern hätte das arsenhaltige Bismuth abgeben können, besonders wenn dasselbe allen drei Kindern gereicht worden wäre. Man hätte alsdann wohl auf eine Arsenvergiftung geschlossen; der Fall zeigt eine gewisse Aehnlichkeit mit dem von Poleck angezeigten, vorstehend schon erwähnten Vergiftungsfall. (**51**, 1889. No. 29, 30, 31; **19**, 1889. p. 385; **134**, 1889. p. 355.)

Zum Nachweis des Morphins bei toxikologischen Untersuchungen siehe S. 412.

Ueber den *Nachweis des Colchicins in Leichen.* Bei den immerhin häufig vorkommenden Vergiftungen mit Colchicum und der noch immerhin bestehenden Schwierigkeit eines sicheren Nachweises von Colchicin unternahm N. Obolonski eine Reihe von Versuchen, um dasselbe in wässerigen Lösungen, in Harn, in Fleischgemischen nach verschiedener Zeitdauer und selbst nach monatelanger Fäulniss bei 20° C. und endlich in Leichen von damit vergifteten Kaninchen und Hunden nach kürzerer oder längerer Zeitdauer nachzuweisen. Als beste Methode giebt derselbe folgende an: Eingeweide werden fein zerschnitten und zerhackt, mit grobem Glaspulver zusammengerieben, mit Oxalsäure überschüttet, während 12 Stunden mit Alkohol bei 60° C. digerirt, Flüssigkeit abgepresst; der trockne Rückstand noch 2 Mal mit Alkohol ausgewaschen und abermals ausgepresst und die gesammten alkoholischen Flüssigkeiten bei gelinder Wärme (nicht über 80° C.) im Wasserbad eingedampft. Der abgekühlte Rückstand wird wieder mit Alkohol bis zum ursprünglichen Volumen aufgenommen, von den ausgeschiedenen Antheilen abfiltrirt, Filtrat bei gelinder Wärme eingedampft, und der Rück-

Digitized by Google

stand wieder aufgenommen und Filtrat eingedampft. Diese Procedur wird 3 Mal oder überhaupt so oft wiederholt, bis bei neuem Weingeistzusatz keinerlei Klumpen sich mehr ausscheiden. Der Alkohol wird dann verdampft, Rückstand in Wasser aufgelöst, mit Petroleumäther ausgeschüttelt und das Alkaloïd mit Chloroform extrahirt. Bei Extraction des Colchicins aus wässerigen Lösungen mit Chloroform war keinerlei Veränderung des Colchicins durch das Chloroform, auch nach 2 Tagen zu beobachten. — Als charakteristische Reactionen für das Colchicin giebt Verf. folgende an: 1. Salpetersäure giebt mit Colchicin eine violette Färbung; 2. mit Erdmann'schem Reagens (Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure) tritt zuerst eine grüne Färbung ein, welche später in eine dunkelblaue, violette und gelbliche übergeht; auf Zusatz von Aetzkali erscheint eine gesättigte blutig-himbeerrothe Farbe; 3. durch Mandelin'sches Reagens (1 g Ammoniumvanadat in 200 g Acid. sulfur. gelöst) entsteht grüne Farbe. — Es wurde nun sowohl Colchicin direct zu Harn sowie zu Eingeweiden zugesetzt, als auch Thiere in verschiedenen Dosen damit vergiftet und zu verschiedenen Zeiten (24 Stunden bis 4½ Monaten nach dem Tode) nach obiger Methode untersucht, und es zeigte sich, dass 1. die Abscheidungsmethode vortreffliche Resultate ergiebt und dass das Chloroform keine zersetzende Einwirkung auf das Colchicin ausübt; 2. dass unbedeutende Mengen des Colchicins (0,005 auf 500) mit Sicherheit bestimmt werden können; 3. dass das Colchicin zu den sehr stabilen Alkaloïden gehört, welche sich nur sehr schwer zersetzen, sogar bei hohen Graden der Fäulniss der organischen Substanz, zu denen es beigemischt wurde; 4. dass Nieren, Harnblase und Harn sich als die günstigsten Objecte für forensische Untersuchungen erweisen; 5. dass es sehr zweifelhaft ist, ob eine Gefahr vorhanden sei, das Colchicin mit Ptomaïnen zu verwechseln; 6. dass als beste Reagentien mit Colchicin die Salpetersäure und das Erdmann'sche Reagens, in beiden Fällen mit Zusatz von Aetzkali, zu betrachten sind. (Vierteljahrschr. f. ger. Medecin. 1888. Bd. 1; **134**, 1889. p. 500.)

Ueber die *giftigen Bestandtheile der Schwämme* von G. Dupetit. Darnach ist in Boletus edulis eine Verbindung enthalten, welche bei subcutaner Anwendung tödtlich wirkt, während der innerliche Genuss unschädlich ist; durch Hitze wird die giftige Eigenschaft zerstört. Mikroben haben weder Einfluss auf die Giftigkeit des Saftes von Boletus edulis, noch werden sie in ihrer Entwickelung durch den Saft gehindert; durch Sterilisation in der Kälte wird die giftige Beschaffenheit des Saftes abgeschwächt. Wasserstoff oder Sauerstoff haben keinerlei Einfluss auf denselben, dagegen zerstört Ozon die giftige Verbindung vollständig. Letztere ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Holzgeist, Alkohol schwächt die giftige Wirkung ab; durch Calciumphosphat oder -tannat, durch Gerbsäure, durch Bleioxydhydrat wird ihre giftige Verbindung aus ihrer wässerigen Lösung ausgefällt. Verf. be-

Digitized by Google

nennt dieselbe Mycozymase wegen ihrer fermentähnlichen Wirkungen; beim Ausfällen durch Alkohol erscheint dieselbe als weisses Pulver, welches beim Trocknen grau wird. Die wässerige Lösung ist gefärbt, riecht eigenthümlich schwammartig und giebt beim Erhitzen einen reichlichen flockigen Niederschlag. Der Mycozymase ähnliche Verbindungen finden sich in Agaricus campestris, A. phalloid., A. rubescens, A. vaginat. und A. caesaria. Bei Versuchen an Fröschen sind die genannten Schwämme mit Ausnahme von A. rubescens unschädlich, während letzterer auf Frösche äusserst giftig einwirkte; diese giftige Wirkung schreibt Verf. einer in Alkohol löslichen Verbindung, wahrscheinlich einem Alkoloïd oder Glykosid zu. Die sonst als giftig geltenden Schwämme Amanita muscaria, A. mappa und A. pantherina sind ohne Wirkung auf Frösche, dagegen wirkt A. phalloides sehr intensiv. (**14**, 1889. p. 426.)

Vergiftung durch Helvella esculenta (die Speiselmorchel) infolge von Ptomaïnbildung. Ein Gericht in getrocknetem Zustande gekaufter Speiselorcheln hatte 5 bis 6 Stunden nach dem Genusse Vergiftungserscheinungen hervorgerufen, welche sich namentlich in einer Affection des Unterleibes und in Brechanfällen äusserten. Die übrig gebliebenen getrockneten Pilze, welche von B. Studer botanisch untersucht wurden, erwiesen sich als Helvella esculenta. Bei dieser Gelegenheit behandelt derselbe auch die Frage nach der Existenz der angeblich neben der Helvella esculenta vorkommenden H. suspecta, welche sich durch gewisse morphologische Merkmale und häufige Giftigkeit von der unschädlichen H. esculenta unterscheiden sollte, und kommt dabei zu dem Ergebniss, dass H. suspecta als eigene Species nicht existirt und nur als eine durch den Standort, Alter und Feuchtigkeitsgehalt bedingte Form der H. esculenta sich darstellt, welche, wie auch andere essbare Pilze, unter besonderen Umständen giftige Eigenschaften annehmen kann. — Die von Demme mit einem Decocte der betreffenden Pilze und mit den pulverisirten Decoctrückständen vorgenommenen pharmakologisch-toxikologischen Versuche ergaben die Thatsache, dass das Decoct energisch toxisch wirkte und Vergiftungserscheinungen ergab, die theils eine besonders bei Kaltblüthern grosse Aehnlichkeit mit der Curarewirkung, theils grosse Uebereinstimmung mit der Muskarinwirkung zeigten, während mit den pulverisirten Decoctrückständen keine beachtenswerthen Ergebnisse erhalten wurden. Demme ist der Meinung, dass sich in unschädlichen und essbaren Pilzen durch unzweckmässige Behandlung derselben beim Sammeln, Trocknen und Aufbewahren Fäulnissalkaloïde bilden können, welche auch durch das der Zubereitung zum Essen vorhergehende mehrfache Abbrühen und Abspülen derselben mit kochendem Wasser nicht zerstört und beseitigt werden und daher nach dem Genusse ihre giftige Wirkung äussern. — Die von J. Berlinerblau ausgeführten chemischen Untersuchungen, welche auf eine Isolirung des oder der giftigen Principien hinausgingen, ergaben in dem wässerigen

Digitized by Google

Destillate der Pilze Trimethylamin, während in den wässerigen und alkoholischen Auszügen derselben Neurin nachgewiesen wurde, wobei allerdings die Gegenwart noch anderer basischer Körper aus der Gruppe der Ptomaïne nicht ausgeschlossen ist. (Schweiz. Corresp. Bl. f. Aerzte 1888. p. 612; **19**, 1889. p. 562.)

H. Beckurts ist es gelungen, in Theilen eines Schinkens, dessen Genuss die Ursache des Todes zweier Personen gewesen war, im Wesentlichen nach dem Verfahren von Brieger eine Fäulnissbase zu isoliren, die auf Grund ihrer chemischen und physiologischen Eigenschaften für Neuridin, $C_5 H_{14} N_2$, angesehen werden muss. Das Neuridin ist eine nichtgiftige Fäulnissbase, welche vor einigen Jahren zuerst von Brieger, und zwar immer in den ersten Stadien der Zersetzung animalischer Stoffe, aufgefunden wurde, während bei vorschreitender Zersetzung an Stelle des Neuridins häufig giftige Basen entstehen, dessen Vorhandensein in anderen Beckurts nicht vorgelegenen Theilen des Schinkens, in denen sich der eigentliche Fäulnissherd befand, seines Erachtens auf Grund seines Befundes nicht ausgeschlossen ist. Jedenfalls beweist das Vorhandensein des Neuridins, dass der Schinken normale Beschaffenheit nicht mehr besass, vielmehr Zersetzungsprocesse, die denselben zum Genusss untauglich machten, eingeleitet waren. (**36**, 1889. p. 564.)

Ueber das *forensisch wichtige Verhalten von Blutspuren bei verschieden hoher Temperatur* von K. Katayama. Es ist als Thatsache anzusehen, dass die getrocknete Blutmasse durch hohe Hitze (z. B. Bügeln von Kleidern mit Blutflecken) wenig löslich, ja in gewissen Lösungsmitteln sogar unlöslich wird. Die bis zu 100° eine Stunde lang erhitzte Blutmasse war in Wasser, kalt gesättigter Boraxlösung, conc. Cyankaliumlösung, Ammoniak, verd. Natronlauge, schwefelsäurehaltigem Alkohol und in Eisessig sehr gut löslich. Die eine Stunde lang auf 120° erhitzte Blutmasse löst sich in Wasser nicht mehr, in kalter gesättigter Boraxlösung wie in Cyankaliumlösung ebenfalls nicht oder nur wenig, dagegen etwas mehr in Ammoniak, schwefelsäurehaltigem Alkohol und am meisten in verdünnter Natronlauge und Eisessig, welche letzteren als beste Lösungsmittel für einen hoher Hitze ausgesetzt gewesenen Blutflecken zu empfehlen sind. Die durch Ammoniak- oder Natronhydratlösungen des Blutes hervorgebrachten Spektra sind in forensischer Beziehung von sehr geringem Werthe; das für die gerichtliche Blutuntersuchung unentbehrliche Spectrum besteht in dem des reducirten Hämatins nach Stokes oder in dem des Hämochromogens nach Hoppe-Seyler. Die Hämindarstellung gelang bei der bis zu 120° eine Stunde lang erhitzten Blutmasse noch immer, bei 140° nur noch in zwei Drittel der Versuchsreihen und bei 160° garnicht mehr, daher bei 140° die etwaige Möglichkeitsgrenze der Hämindarstellung. Heiss gebügelte Blutflecke verhielten sich analog der auf 100° eine Stunde lang erhitzten Blutmasse. Bei den mit ungewöhnlich heissem Eisen gebügelten Blutflecken war das Löslichkeitsverhalten das nämliche

Digitized by Google

wie dasjenige des auf 100—120° erhitzten Blutes, während die mit einem gewöhnlich oder ungewöhnlich heissen Eisen ohne vorherige Befeuchtung oder ohne Auflegen von feuchten Lappen, also auf unvorschriftsmässige Weise gebügelten Blutflecken etwa so verändert waren wie die Blutmasse von 120—140°. Häminkrystalle zu erhalten, war bei den vorschriftsmässig gebügelten Blutflecken nicht schwer, aber oft ziemlich schwer bei den direct heiss gebügelten; in letzterem Falle misslang die Darstellung sehr häufig. (**32**, 1889. p. 39; **133**, 1889. p. 44.)

Zum *Zählen der rothen Blutkörperchen* empfiehlt Mayet, das Blut mit folgendem künstlichen Serum zu versetzen, wodurch die rothen Blutkörperchen sich lebhaft färben und leicht gezählt werden können, während die weissen fast gar keinen Farbstoff aufnehmen: 0,4 cc Blut werden mit 50 cc einer 1 %igen Osmiumsäurelösung gemischt, 3 Minuten stehen gelassen und dann zugesetzt: 50 cc einer Mischung von 45 cc Glycerin, 55 cc Wasser und 17 cc einer 1 %igen wässerigen Eosinlösung. (durch **133**, 1889. p. 29.)

Zum *Nachweis alter Blutflecken* ziehen Leone und Denaro dieselben mit Alkalilauge aus. Die erhaltene Flüssigkeit ist in dünner Schicht grünlich, in dickerer Schicht roth gefärbt, falls Blutflecken vorliegen. Die Lösung giebt ferner, in einer Silberschale eingedampft und verascht, einen Eisen enthaltenden Rückstand als Beweis für Blut. Porzellanschalen dürfen zum Eindampfen des Auszuges nicht verwendet werden, da aus ihnen Eisen aufgenommen werden kann. (**87**, 1889. p. 126; **92**, 1889. p. 637; **36**, 1889. p. 435.)

Hämatoskop von Hénocque. Dieser Apparat besteht aus zwei Glasplatten, die so gegen einander gestellt sind, dass sie einen keilförmigen Raum zwischen sich frei lassen, der 60 mm lang ist und an der breitesten Stelle $^{3}/_{10}$ mm misst. In diesen Raum wird das zu untersuchende Blut gefüllt. Ein ähnlicher Apparat hat einen Fuss, ähnlich dem der Mikroskope, der an Stelle des Spiegels eine weisse Gypsplatte trägt und an dessen Objecttisch mittels eines Schlittens eine rothgefärbte Glasplatte verschiebbar ist. Von dem zu untersuchenden Blut wird mittels einer beigegebenen automatischen Pipette (eine kurze Capillarröhre) eine gewisse Menge entnommen, mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt, von dieser Lösung einige Tropfen auf den Objecttisch gebracht, mit einem Deckgläschen bedeckt und dadurch eine stets gleichmässige dicke Schicht hergestellt. Hierauf wird der Schlitten mit der an Dicke und in Folge dessen auch an Färbung zunehmenden Glasplatte verschoben, bis die Färbung der Blutlösung mit der der rothen Glasplatte gleich ist. Sodann wird an einer seitlichen Scala direct der Gehalt des Blutes an Blutkörperchen abgelesen. (**36**, 1889. p. 125.)

Ueber den *mikroskopischen Nachweis von Blut* von O. Sautermeister. Es empfiehlt sich, die Blutspuren von dem Gegenstande, welchem sie anhaften, abzulösen und zunächst — ohne

Digitized by Google

Erweichen mittels irgend einer Flüssigkeit — zur directen mikroskopischen Beobachtung zu bringen. Zu diesem Behufe nimmt man etwas Weniges der Flecken mittelst eines Scalpes, bringt es sorgfältig auf den Objectträger und sucht es durch gelinden Druck gleichmässig zu zerkleinern. Man beobachtet nun, ohne eine Flüssigkeit anzuwenden, ob sich nicht die bekannten geldrollenähnlichen Anhäufungen der Blutkörperchen oder einzelne derselben entdecken lassen. In den meisten Fällen, insbesondere wenn die Flecken durch Regen oder sonstwie durch Feuchtigkeit ausgewaschen bezw. verwischt wurden, wird man enttäuscht sein. Finden sich einige Blutkörperchen, so kann man, nachdem man sie erst trocken beobachtet hat, durch Beigabe eines kleinen Tropfen Wassers dieselben besser zur Ansicht bringen. Meistens lassen sich die gesuchten Gebilde gar nicht, hier und da nur ganz vereinzelt beobachten, und zwar so vereinzelt, dass hieraus ein Schluss hinsichtlich der Frage, ob Blut oder nicht, oftmals unmöglich ist. Nur wenn man das Glück hat, Flecken zu bekommen, welche noch nicht vollständig eingetrocknet sind, oder noch nicht durch Nässe gelitten haben, kann man hoffen, auf diesem Wege ein Resultat zu erzielen. — Die rothen Blutkörperchen geben durch wenig differirende Grösse den besten Anhaltspunkt zur Messung; die Beobachtung der weissen Blutkörperchen (Lymphocyten), und zwar 1. der grossen mononukleären Leucocyten (mit Kern, Grösse bis zu 10 μ); 2. der polynukleären Leucocyten (mit gekörntem Protoplasmaleib und ebenfalls grösser als die rothen Blutkörperchen) und 3. der sog. eosinophylen Zellen, welche durch rundliche Körperchen granulirt erscheinen und die Grösse der rothen Blutkörperchen besitzen, — gelingt nur bei Deckglas-Präparaten aus frischem Blut, wenn dieselben nach der Ehrlich'schen Methode gefärbt wurden. — Es ist bekannt, dass die rothen Blutkörperchen des Menschen und der meisten Säugethiere kreisrunde, abgeplattete Scheiben bilden, bei den Vögeln, sowie dem Kameel und Lama finden wir ovale, bei den Amphibien und Fischen mehr oder weniger zugespitzte. Während auf diese Weise die drei genannten Blutarten unter sich genügend differenzirt sind, kann bei der Frage, ob Menschen- oder Thierblut, nur die Grösse der rothen Blutkörperchen in Betracht kommen. Die Feststellung ist sehr schwierig und kann nur durch möglichst viele Messungen beantwortet werden. Mit um so grösserer Gewissheit lässt sich dagegen die Frage, ob irgend ein Flecken Blut überhaupt aufweise oder nicht, mittelst der mikrochemischen Reaction, durch das Verfahren nach Teichmann, beantworten. Es gehört nur ein kleiner Vortheil dazu, um die Beobachtung der sog. Teichmann'schen Häminkrystalle mit absoluter Sicherheit zu ermöglichen. Der betreffende Fleck wird mittels kochsalzhaltigen Wassers befeuchtet (bei der Spärlichkeit des Materials empfiehlt es sich, die zuvor unter dem Mikroskop durchmusterte Probe zu verwenden), auf den Objectträger gebracht, mit Deckglas bedeckt und ein Tropfen Eisessig dazu gegeben.

Digitized by Google

Das Präparat wird einige Minuten auf einer ganz kleinen Flamme erwärmt, bis der Eisessig langsam aber vollständig (letzteres ist besonders wichtig) verdunstet ist. Hierauf wird dasselbe bei mindestens 300facher Vergrösserung durchsucht. Man erblickt eine Unmasse der bekannten, braungefärbten, rhomboëdrischen kleinen Krystalle, welche je nach der Langsamkeit des Eintrocknens grösser oder kleiner ausgefallen sind. Frisches Menschenblut ergab bei ganz vorsichtigem Eintrocknen Krystalle, welche eine Länge von 10 bis 15 μ und einen Durchmesser von 1,32 bis 3,96 μ besassen, während bei raschem Eintrocknen die Länge zwar die gleiche blieb, der Durchmesser dagegen nur 0,5 μ betrug, diese erschienen also nadelförmig. — Der chemische Nachweis von Blutflecken, welcher einerseits auf der Eisenreaction, andererseits auf der mit Guajakharz beruht, ist in den seltensten Fällen im Stande, den mikroskopischen Befund zu ergänzen, da Eisen ja so allgemein verbreitet ist, dass in den wenigsten Fällen aus dessen Anwesenheit ein Resultat gewonnen werden kann. Ebenso tritt die Guajakharzreaction in so vielen Fällen ein, dass sie zur Entscheidung in der vorliegenden Frage kaum Verwendung finden kann. Gleichwohl wird man sich die Ausführung derselben bei nicht zu spärlichem Material und bei geeigneten Nebenumständen nicht ersparen. (**36**, 1889. p. 614; **134**, 1889. p. 651.)

Kohlenoxydvergiftung und Nachweis; von Kunkel s. Jahresbericht 1888. p. 555; auch **36**, 1889. p. 189.

Kohlenoxydhämoglobin, Modification der Hoppe-Seyler'schen Natronprobe; von E. Salkowsky siehe Jahresbericht 1888. p. 556; auch **134**, 1889. p. 490; **36**, 1889 p. 189.

Ueber den *Nachweis von Kohlenoxyd im Blute* nach K. Katayama s. Jahresbericht 1888. p. 556; auch **134**, 1889. p. 490.

Ueber den *Nachweis von Kohlenoxydhämoglobin* von A. Welzel. Verf. bespricht die Methoden des Kohlenoxyd-Nachweises und bestätigt die Angaben Eulenburg's über den Einfluss von Chlorverbindungen auf Oxy- und Kohlenoxyd-Hämoglobin. Zinnchlorür oder sehr verdünnte Lösungen von Platinchlorid färben Kohlenoxyd-Blut hellroth, normales Blut braun bis braunschwarz. Nimmt man an Stelle des unverdünnten Blutes wässerige Blutlösungen, so färben sich auch die durch Spaltung des Hämoglobins in Eiweiss und Hämatin resultirenden Eiweisskoagulate. Auch andere Fällungsmittel von Eiweiss rufen specifische Reactionen im Kohlenoxydblute hervor. Letzteres und Oxyhämoglobin-Blut zwei Minuten lang in kaltem Wasser gehalten zeigen eine himbeerrothe bezw. graubraune Fällung; die Reaction gestattet noch den Nachweis von 20 % Kohlenoxyd-Hämoglobin. 5 %ige Carbolsäure erzeugt im Kohlenoxyd-Blute einen karminrothen, im Oxyhämoglobin-Blute einen braunrothen Niederschlag (noch 16 % Kohlenoxydhämoglobin nachweisbar). Aehnlich verhielt sich Phosphormolybdänsäure. Auf Zusatz von 15 cc 20 %iger Ferricyankaliumlösung in 2 cc Essigsäure (1 Vol. Eisessig, 2 Vol. Wasser) zu 10 cc Kohlenoxyd-Blut wird dieses intensiv hellroth, normales

Digitized by Google

Blut schwarzbraun. Mit dem Stehen ändert sich die erstere Farbe in der Weise, dass nach etwa 3 Wochen die obere Hälfte des Kohlenoxyd-Koagulums braun und die untere hellroth ist. 3 Th. Blut mit 4 Th. Wasser verdünnt und mit dem dreifachen Volumen einer 1 %igen Tanninlösung geschüttelt färbt sich zunächst hellroth (mit einem gelblichen Stich), nach 1—2 Stunden bräunlich und nach 24 Stunden grau; das Kohlenoxyd-Blut wird ebenfalls hellroth mit einem Stich ins Blaue, bleibt aber karmoisinroth. Beide Reactionen traten noch deutlich auf bei 1 % Kohlenoxydhämoglobin in 10 % Oxyhämoglobin-Blut; es gelang mit denselben der Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft, welche einen Kohlenoxydgehalt von 0,0023 % besass. Phenylhydrazin (40 %ige alkoholische Lösung) ruft in Blutverdünnungen 1 : 40 eine hellrothe Farbe hervor, wenn Kohlenoxyd vorhanden ist, dagegen bei Abwesenheit des Kohlenoxyds eine dunkelrothe, schwarzwerdende Färbung. Zusatz von mehr als 5 Tropfen der Lösung giebt im Oxyhämoglobin einen grauvioletten, im Kohlenoxydhämoglobin einen rosa Niederschlag. Der Tod von Kaninchen trat ein, wenn deren Blut zu dreiviertel mit Kohlenoxyd gesättigt war. (**32**, 1889. p. 942; **133**, 1889. p. 811.)

Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Blutfarbstoffe von F. Hoppe-Seyler. Es ist bekannt, dass sich die rothen Blutkörperchen der Säugethiere von anderen Zellen durch einen auffallend hohen Gehalt an festen Stoffen unterscheiden, dass die feste organische Substanz derselben, abweichend von allen übrigen Zellen, wenn nicht ganz allein, so doch zum bei weitem grössten Theile aus Blutfarbstoff gebildet wird. Dieser Farbstoff ist wahrscheinlich nicht, wie angenommen wird, dem Protoplasma beigemengt, sondern stellt es selbst dar. Werden andere Zellen zerlegt, so erhält man, ausser Cholesterin, Lecithin und Kaliumphosphat, Eiweisskörper, aus den rothen Blutkörperchen aber Oxyhämoglobin (resp. Hämoglobin), Cholesterin, Lecithin und Kaliumphosphat, neben verschwindend kleinen Quantitäten von Albuminstoffen. An den bewegungsfähigen Plasmen lassen sich sowohl chemische wie physikalische Aenderungen insofern nachweisen, als Aenderungen der Formen, des Wassergehaltes und der Consistenz beobachtet worden sind, die unter Abscheidung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff erfolgen; an den rothen Blutkörperchen lassen sich keine amöboïde Aenderungen der Formen erkennen, auch über Aenderungen der Consistenz und des Wassergehaltes ist nichts bekannt, man kennt nur die Aenderungen des Sauerstoffgehaltes durch Aufnahme und Abgabe von indifferentem Sauerstoff und die sehr charakteristische, davon abhängige Aenderung der Lichtabsorption. — Die Wasserattraction der venösen Blutkörperchen ist offenbar verschieden von derjenigen der arteriellen und wird daher beim Uebergange des venösen in das arterielle Blut in den Lungenkapillaren entweder Wasser aus den Blutkörperchen in das Plasma übertreten und beim Uebergange des arteriellen Blutes in das venöse in den übrigen Kapil-

Digitized by Google

laren des Organismus der umgekehrte Prozess stattfinden; — oder aber könnte es sich auch umgekehrt verhalten, wenn nicht etwa der in der Lunge gleichfalls stattfindende Process der Abscheidung von Kohlensäure in die Lungenluft eine Aenderung dieser Processe herbeiführt, die vielleicht compensirend eintritt. Verfasser hat schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass es nothwendig sei, die arteriellen Blutfarbstoffe von ihren Spaltungsproducten, den Oxyhämoglobinen, und die venösen Blutfarbstoffe von den Hämoglobinen zu unterscheiden. Die Farbstoffe in den rothen Blutkörperchen sind ebenso wie die Protoplasmen unlöslich in Blutplasma oder Serum oder nicht allzu verdünnten neutralen Salzlösungen, auch krystallisiren sie nicht und geben den locker gebundenen Sauerstoff an das Vacuum der Quecksilberluftpumpe leicht ab, zerlegen Wasserstoffsuperoxyd unter Entwickelung von indifferentem Sauerstoff schnell, ohne selbst dabei verändert zu werden. Eine verdünnte wässerige Lösung von Ferricyankalium lässt die Blutkörperchen längere Zeit unzersetzt. Dagegen sind die Oxyhämoglobine löslich in Plasma und neutralen Salzlösungen, krystallisiren je nach der das Blut liefernden Thierspecies mehr oder weniger leicht; wenn gut gereinigt, zerlegen sie das Wasserstoffsuperoxyd kaum unter O_2-Entwickelung und werden dabei selbst unter Oxydation zersetzt, auch geben sie an das Vacuum der Quecksilberluftpumpe den locker gebundenen Sauerstoff schwierig und unvollständig ab. Ferner werden die Farbstoffe der rothen Blutkörperchen durch Aether, Chloroform, die wässerige Lösung von gallensauren Salzen — weniger vollkommen durch Wasser — unter Bildung von Oxyhämoglobin, neben Cholesterin und Lecithin, zerlegt. Verfasser erklärt das geschilderte Verhalten der rothen Blutkörperchen, indem er annimmt, dass im Protoplasma derselben eine Verbindung von Oxyhämoglobin mit Lecithin vorhanden sei, die ebenso wie die Lecithinverbindungon mit Vitellin im Eidotter, mit anderen Stoffen im Protagon des Nervenmarkes und in zahlreichen Pflanzensamen durch Aether nur theilweise, durch heissen Alkohol vollständig zerlegt werden. Die Atomgruppe, welche im Oxyhämoglobin die Function der lockeren Bindung des Sauerstoffmoleküls besitzt, wird bei der Zersetzung der Blutkörperchen nicht verändert. Im Laufe der Versuche hat es sich sehr bestimmt herausgestellt, dass das Hämatin in alkalisch-wässeriger Lösung und den sonstigen angegebenen Verhältnissen sich mit Kohlenoxyd nicht verbindet; ferner dass im krystallisirten Kohlenoxydhämoglobin und in dem Farbstoff der Blutkörperchen eine bestimmte Atomgruppe enthalten ist, welche das Kohlenoxyd gebunden enthält, welche sich durch die bestimmten Lichtabsorptionen auszeichnet, die auch nach Abspaltung des Albuminats im Kohlenoxydhämochromogen unverändert fortbesteht. Verfasser hält es für unzweifelhaft, dass diese Atomgruppe identisch ist mit derjenigen, welche im arteriellen Blutfarbstoff und im krystallisirten Oxyhämoglobin 2 Atome Sauerstoff an der Stelle des Moleküls CO gebunden enthält. Die Oxyhämoglobine, die Hämoglobine und

Digitized by Google

Kohlenoxydhämoglobine, ebenso wie die Farbstoffe in den rothen Blutkörperchen, enthalten alle Hämochromogen, und dasselbe kann durch einfache Abspaltung aus ihnen, selbst krystallinisch und nahezu quantitativ. erhalten werden. (**129**, XIII. 5; **19**, 1889. p. 559; **51**, 1889. p. 268: **133**, 1889. p. 424.)

Ueber das *Vorkommen von Diaminen, sog. Ptomaïnen, bei Cystinurie* von L. von Udranszky und E. Baumann. Diese Diamine gehören zu den Brieger'schen Ptomaïnen, welche unter den Namen Cadaverin und Putrescin beschrieben wurden. Das Verhältniss der Diamine in dem Harn blieb so wenig constant als die absolute Menge desselben; in einzelnen Fällen überwog das Tetramethylendiamin die andere Base, namentlich wenn die absolute Menge der Basen gering war. Die Ausscheidung von Diaminen ist ein feststehendes Symptom bei Cystinurie und der weitere Schluss wird nahe gelegt, dass die letztere durch dieselbe Ursache erzeugt wird, welche die Diaminurie veranlasst; die Bildung der Diamine findet — ohne Zweifel durch die Gegenwart von Mikroorganismen — im Darme statt. Die dort resorbirten Diamine werden im Harn mehr oder weniger vollständig ausgeschieden. (Brieger hat einen wesentlichen Theil der Erscheinungen, welche bei der Cholera auftreten, auf die Diamine zurückgeführt.) (**38**, 1889. p. 247; **133**, 1889, p. 617.)

Zur *Kenntniss der Bildung von Ptomaïnen und Toxinen durch pathogene Bacterien* von L. Brieger. Derselbe hat seine früheren Versuche fortgesetzt. Versuche mit Reinculturen des Koch-Eberth-Gaffky'schen Typhusbacillus auf Fleischbrei hatten bereits das Typhotoxin $C_7 H_{17} NO_2$, ein sehr kräftig wirkendes Toxin, ergeben. Verfasser hat nun mit genannten Bacterien auch auf frisch peptonisirtem Bluteiweiss operirt und aus den erhaltenen Culturen nach den befolgten Methoden im Quecksilberchlorid-Niederschläge Neuridin $C_{15} H_{14} N_2$ gewonnen, ein dem Cadaverin und Saprin isomeres Diamin. Das Pikrat des Neuridins zersetzt sich bei 250°, das salzsaure Neuridin giebt ein leicht lösliches Chloroplatinat und ein schwer lösliches Chloraurat. Neuridin entsteht bei künstlicher Fäulniss von Eiweissstoffen sowie bei der Verwesung menschlicher Leichen und zwar in einer frühzeitigen Periode der Zersetzung. — Wird das Quecksilberchloridfiltrat mittels Natriumcarbonat gefällt, so lässt sich aus dem zerlegbaren Niederschlage ein Ptomaïn $C_8 H_{11} NO$ gewinnen, welches Verfasser bereits früher einmal in menschlichen Leichen vorgefunden und Mydin genannt hat. Das krystallisirte Pikrat schmilzt bei 195°, aus Goldchlorid wird sofort metallisches Gold niedergeschlagen. Das in Blättchen krystallisirende salzsaure Mydin färbt sich mit Eisenchlorid und Ferricyankalium blau. Freies Mydin reagirt stark alkalisch, riecht ammoniakalisch, besitzt starkes Reductionsvermögen und zersetzt sich beim Destilliren; gleich dem Neuridin scheint es physiologisch unwirksam zu sein. — Noch ein anderes sehr giftiges Toxin wurde aus peptonisirtem Bluteiweiss erhalten, aus Mangel an Material aber noch nicht näher untersucht. — Die Abhandlung bietet inter-

Digitized by Google

essante und wichtige Forschungen, welche sich auf die basischen Stoffwechselproducte vieler pathogener Bacterien, besonders auch des Typhus- und Milzbrandbacillus beziehen. Der Typhusbacillus bildet sonderbarer Weise keine Entzündung und Necrose bildenden Ptomaïne, während der Typhus durch Entzündung der Darmschleimhaut ausgezeichnet ist. Möglichenfalls spielt also der Typhusbacillus nur eine secundäre Rolle. (Sitzungsber. d. K. pr. Ak. d. Wiss 1889. 1; **38**, 1889. Rep. p. 88; **133**, 1889. p. 216.)

Ueber *Bacterien und Krankheitsgifte,* Vortrag von L. Brieger, gehalten in der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1889.

Digitized by Google

Periodische Literatur

der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie.

(Bei den im Text vorkommenden Citaten wird durch Anführung der betreffenden Nummer auf dieses Verzeichniss hingewiesen.)

1. Aarsskrift, Medicinsk. Kjøbenhavn, Gyldendahl.
2. Acta, Nova regiae Societatis Upsaliensis. Upsala, Akad. Boekhandeln.
3. Acta universitatis Ludensis. Lunds universitets årsskrift. C. W. Kl. Gleerup i distribution.
4. Amer. chem. Journal.
5. American Druggist (New Remedies). An illustrated Monthly Journal of Pharmacy, Chemistry and Materia medica. New York. William Wood & Company.
6. Americ. Journal of Pharmacy. Published by Authority of the Philadelphia College of Pharmacy. Edited by John M. Maisch.
7. Annalen der Chemie und Pharmacie von J. Liebig. Hrsg. von H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. Leipzig, C. F. Winter.
8. Annalen der Physik und Chemie. Hrsg. von G. Wiedemann.
9. Annales d'hygiène publique et de médicine légale. Direct. de la red. P. Brouardel, secrétaire V. du Claux. Avec une revue des travaux français et étrangers. Paris, J. B. Baillière et fils.
10. Annali di Chimica applicata alla farmacia et alla medicina. Mailand.
11. Annali di chimica e di farmacologia. Direttori: P. Albertoni u. J. Guareschi.
12. u. 13. Apotheker-Zeitung, süddeutsche. Red. M. Biechele. Eichstädt, Stillkrauth.
14. Apotheker-Zeitung. Herausg. Deutsch. Apotheker-Verein, Berlin.
15. Apotheker-Zeitung, deutsch-amerikanische. Europäische Ausgabe. New-York. Leipzig, E. Günther.
16. Archiv for pharmaci og technisk chemi med deres grundvidenskaber. Kjøbenhavn. Reitzel.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Leipzig, F. C. W. Vogel.
18. Archiv für Hygiene. München, Oldenbourg.
19. Archiv für Pharmacie. Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins. Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins. Berlin.
20. Archiv für Physiologie. Leipzig, Veit & Co.
21. Archives de Pharmacie.
22. Arkiv Nordiskt mediciniskt. Stockholm, P. A. Norstedt & Söner.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft. Berlin, Gebr. Bornträger (Ed. Eggers).
24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin, Friedländer & Sohn.

Digitized by Google

25. Bibliotheca botanica. Abhandlungen aus dem Gesammtergebniss der Botanik.
26. Bibliothek for Laeger. Kjøbenhavn, Reitzel.
27. Bericht über die 8. Versammlung der freien Vereinigung Bayrischer Vertreter der angewandten Chemie. Berlin, Verlag von J. Springer.
28. Bolletino Farmaceutico.
29. Bulletin de la société royale de Pharmacie, Lierre, Joseph van In et Cie. Par an 4 fr.
30. Centralanzeiger, chem.-technischer. Leipzig, Uhlig.
31. Centralblatt, botanisches. Referirendes Organ für das Gesammtgebiet der Botanik des In- und Auslandes. Kassel, Fischer.
32. Centralblatt, chemisches. Repertorium für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie. Hamburg, Voss.
33. Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften. Berlin, Hirschwald.
34. Centralblatt, med.-chirurgisches. Wien, Bretzner & Co.
35. Centralblatt für klinische Medicin, Leipzig, Breitkopf & Härtel.
36. Centralhalle, pharmaceutische, f. Deutschl. Berlin, Springer.
37. Chem. News.
38. Chemiker-Zeitung. Köthen, Verlag der Chemiker-Zeitung.
39. Chemiker-Zeitung, deutsche, Berlin, Grosser.
40. Industrie, die chemische. Monatsschrift, hrsg. vom Verein zur Wahrung der chemischen Industrie Deutschlands. Berlin, Springer.
41 u. 42. The Chemist and Druggist. A Weekly Trade Journal 42 launen Street. London, E. C.
43. Comptes rendues. Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. Paris.
44. Correspondenzblatt für Schweizer Aerzte. Basel, Schwabe.
45. Detroit Lancet, the a Monthly exponent of Rational medicine. Geo S. Davy Publisher. Portoffice Box 470, Detroit. Mich.
46. Dingler's polytechnisches Journal. Stuttgart, Cotta.
47. The Druggist Circular.
48. Duodecim. Kirjoituksia lääkebieleen ja lääkärinloiminnan aloilta. Helsingfors.
49. Il Farmacista italiano.
50. Flora. Regensburg, Manz.
51. Der Fortschritt (le Progrès). Genf, R. Burkhard.
52. Fortschritte der Medicin. Berlin, Fischer's medic. Buchl.
53. Förhandlinger, Upsala läkareförenings. Upsala, E. Berling.
54. Förhandlinger, Christianas Videnskabsselskabs. Jacob Dybwad i Commission.
55. Friedreich's Blätter für gerichtliche Medicin und Sanitätspolizei. Nürnberg, Korn.
56. Gazette hebdomadaire de med. et de chirurgie.
57. Gazetta chimica italiana. Palermo.
58. Giornale farmaceutico Trentino.
59. Handlingar, Finska läkaresällskapets. Helsingfors.
60. Hedwigia, Organ für specielle Kryptogamenkunde, nebst Repetitorium f. krypt. Literatur. Dresden, Heinrich.
61. Helfenberger Annalen. Herausgegeb. von der Chemischen Fabrik (E. Dieterich) in Helfenberg. Springer, Berlin.
62. Hygiea, Medicinsk och farmacevtisk månadsskrift, utgifven af Svenska Läkaresällskapet. Stockholm, Samson & Wallin.
63. Hospitals Tidende.
64. Industrieblätter.
65. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Agriculturchemie. Berlin, Parey.

Digitized by Google

66. Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, der physiolog. und patholog. Chemie. Wiesbaden, Bergmann

67. Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen.

68. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

69. Jahresbericht, botanischer. Systematisch geordnetes Repertorium der botanischen Literatur aller Länder. Berlin, Bornträger.

70. Jahrbücher, Schmidt's, der in- und ausländischen Medicin. Leipzig, O. Wigand.

71. Jahrbücher, botanische, für Systematik, Pflanzengeschichte und Pflanzengeographie. Leipzig, Engelmann.

72. Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik. Berlin, Bornträger.

73. Journal, British medical. Being the journal of the British medical association. London, General-Secretary, 161 A. Straud.

74. Journal de pharmacologie. Bruxelles, H. Lamertin.

75. Journal de Pharmacie et de Chémie. Paris, C. Masson.

76. Journal de Pharmacie, publié par la société de pharmacie d'Anvers. Anvers, rue de l'empereur 50.

77. Journal der Pharmacie von Elsass-Lothringen. Strassburg, Pfersdorff.

78. Journal de Medicina et de la pharmacia. Paris, imp. Goupy et Jourdan.

79. Journal für praktische Chemie. Leipzig, Barth.

80. Journal of the Chemical Society.

81. Lancet, the a journal of british hand foreign medicine, physiology, surgery, chemistry, public health, criticism, and news. London, John J. Croft.

82. Magazin, Nyt, for Naturvidenskaberne. Kjøbenhavn, Mollings Boghandel.

83. Medicinalzeitung, deutsche. Berlin, Grosser.

84. Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Wien, Gerold's Sohn.

85. Monatshefte, therapeutische. Berlin, Springer.

86. Moniteur de la pharmacie belge. Bruxelles, Administration: boulévard du nord, 46.

87. L'Orosi. Firenze.

88. Notiser Keminska. K. Sondén. Stockholm 1888.

88a. Nieuw Tijdschr. voor Pharmacie.

89. Notiser, Botaninska. Lund, C. W. K. Gleerup.

90. Öfersigt af Kongl. Vetenskaps-akademins förhandligar. P. A. Norstedt & Söner. Stockholm.

91. Pharmaceutical Journal and transactions. London, Printed by William Jnglis Richardson 4 and 5, Great Queen Street, Lincoln's Jun Fields, and Published by M. J. and A. Churchill.

92. Post, pharmaceutische. Wien, (Steckler).

93. Presse, Pester medizinisch-chirurg. Budapest, Zilahy.

94. Presse, Wiener med. Mit Beiblatt: Wiener klinisch. Vorträge aus der ges. practischen Heilkunde. Wien, Urban & Schwarzenberg.

95. Revista di clinica medica e farmaceutica, tossicologia e farmacologia.

96. Revue internat. des falsifications des denrées alimentaires. Amsterdam, Albert de Lange.

97. Revue, la pharmaceutique. Poissy, imp. Lejay et Cie.

98. Rundschau, med.-chirurg. Wien, Urban & Schwarzenberg.

99. Rundschau für die Interessen der Pharmacie, Chemie etc. Von E. Graf und A. Vomácka. Prag (Böhmen)

Digitized by Google

100. Rundschau, naturwissenschaftliche. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

101. Rundschau, pharmaceutische, und Zeitung für die wissenschaftlichen und gewerblichen Interessen der Pharmacie und verwandten Berufs- und Geschäftszweige in den Vereinigten Staaten. New-York. Berlin (C. Springer).

102. Tageblatt der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte. Heidelberg 1889.

103. Therapeutic. Gazette, the. Detroit Mich. U. S. A., George S. Davis, Medical Publisher.

104. Tidende, Ny pharmaceutisk. Kjøbenhavn, H. Hagerup i Com.

105. Tidskrift, Botanisk, udgivet af den botaniske Forening i Kjøbenhavn. Kjøbenhavn, H. Hagerup.

105a. Tidskrift, farmaceutisk. Stockholm, Samson & Wallin.

106. Tidsskrift for praktisk Medicin. Christiania, Cammermeyer.

107. Tidskrift för veterinärmedicin och husdjursskötsel. Stockholm, Looström & Comp.

108. Tidskrift for Physik och Chemie samt disse Videnskabers. Kjøbenhavn.

109. Tidskrift, Norsk farmaceutisk. Christiania.

110. Ugeskrift for Laeger. Kjøbenhavn, Reitzel.

111. L'Union pharmaceutique. Journal de la Pharmacie centrale de France. Paris.

112. Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medicin und öffentl. Sanitätswesen. Berlin, A. Hirschwald.

113. Vierteljahrsschrift, deutsche, für öffentl. Gesundheitspflege. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

114. Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel, der Gebrauchsgegenstände. Berlin, Springer.

115. Weekblad voor Pharmacie, S. B. Wolters te Groningen.

116. Wochenschrift, schweizerische, für Pharmacie. Im Auftrage des Schweizerischen Apotheker-Vereins hrsg. Schaffhausen, Stölzner.

117. Wochenschrift, Berliner klinische. Berlin, Hirschwald.

118. —, deutsche medicinische. Berlin, G. Reimer.

119. —, Münchener medicinische. München, J. A. Finsterlin.

120. —, St. Petersburger medicinische. St. Petersburg, Ricker.

121. —, Prager, medicinische. Prag, Tempsky.

122. —, Wiener medicinische. Hrsg. und red. von L. und R. Wittelsdörfer. Wien, Seydel & Sohn.

123. Zeitung, allgemeine Wiener medicic. Wien, Sallmeyer.

124. Zeitschrift des österreich. Apotheker-Vereins. Wien. Frick.

125. Zeitschrift für analytische Chemie. Wiesbaden, Kreidel.

126. Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ der Deutschen Gesellschaft f. angew. Chemie. Springer, Berlin.

127. Zeitschrift für Hygiene. Leipzig, Veit & Co.

128. Zeitschrift für klinische Medicin. Berlin, Hirschwald.

129. Zeitschrift für physiolog. Chemie. Strassburg, Trübner.

130. Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchungen und Hygiene, Steckler, Wien.

131. Zeitschrift, österr. botanische. Wien, Gerold's Sohn.

131a. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie. Har. Bruhn, Braunschweig.

132. Zeitung, botanische. Leipzig, Felix.

133. Zeitung, pharmaceutische, für Russland. Hrsg. von der pharmaceutischen Gesellschaft zu St. Petersburg. St. Petersburg.

134. Zeitung, pharmaceutische. Mit 1 Suppl. Pharmaceutisches Handelsblatt. Berlin, (Springer).

Digitized by Google

Autoren-Register.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Sach-Register.

1. Die Literatur (p. 597—600) ist nicht berücksichtigt worden.
2. Die Drogen sind vorwiegend unter ihrem lateinischen Namen und zwar unter ihrem Speziesnamen aufgeführt.
3. Die Salze sind in der Regel nur unter dem Namen des jeweiligen Metalles oder Metalloïdes, Alkaloïdes u. s. w. aufgeführt, z. B. Magnesiumsulfat, Natriumsalicylat, Chininphtalat.
4. Die fetten und ätherischen Oele sind unter ihrem deutschen Namen oder dem Speziesnamen der betreffenden Pflanze, nicht unter Olea, aufzusuchen.
5. Die galenischen Präparate sind unter ihrem lateinischen Namen zu finden.
6. Die Apparate, Instrumente u. s. w. siehe unter „Apparate", die Geheimmittel und Spezialitäten nur unter „Geheimmittel", die Analysen von Mineralwässern nur unter „Mineralwasser".

A.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

C.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

F.

Digitized by Google

G.

Digitized by Google

Digitized by Google

H.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

K.

Digitized by Google

L.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

N.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Q.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

T.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

W.

Digitized by Google

Digitized by Google

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Commentar

zum

Arzneibuch für das Deutsche Reich

3. Ausgabe.

(Pharmacopoea Germanica, editio III.)

Mit vergleichender Berücksichtigung der früheren deutschen u. a. Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch und **Dr. Alfred Schneider**

Preis: geh. 13 Mk., in solidem und schönem Lederband 15 Mk. 50 Pf.

Wie der Commentar im In- und Auslande beurtheilt wird, mögen einige Beispiele zeigen:

„Es hiesse Wasser ins Meer schöpfen, wollten wir zum Lobe dieses von der Kritik allgemein und bedingungslos als vorzüglich anerkannten Werkes noch etwas hinzufügen. Auch an dieser Stelle sind die besonderen Vorzüge des Werkes, die kurze und doch erschöpfende klare Behandlung des Stoffes, die immer den Bedürfnissen des praktischen Apothekers Rechnung trägt, wiederholt hervorgehoben worden, und wir können uns daher heute darauf beschränken, den Verfasser zur Vollendung eines Werkes zu beglückwünschen, das der deutschen Pharmacie zur Ehre gereicht und das hoffentlich dazu beiträgt, Lust und Liebe zur pharmaceutischen Wissenschaft ihren Jüngern nicht erkalten zu lassen. Allen Fachgenossen sei der Hirsch-Schneider'sche Kommentar warm empfohlen." (Der Pharmaceut 1891 No. 11.)

„Die glückliche Verbindung einer auf dem Gebiete des Pharmakopöewesens anerkannten ersten Autorität mit einer jüngeren, ganz auf dem Boden der neueren Errungenschaften der wissenschaftlichen Pharmacie stehenden tüchtigen Kraft haben ein nach jeder Seite hin ausgiebiges und befriedigendes Werk zu Tage gefördert, welches einen Ehrenplatz in der pharmaceutischen Literatur einnehmen wird." (Pharmaceutische Centralhalle 1890 No. 52.)

In einer vergleichenden Besprechung der zu dem Arzneibuch veröffentlichten Commentare schreibt Prof. Tschirch in der Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1890 No. 53: „Für alle die, welche in einem Commentar das suchen, was der Name andeutet, dürfte der Hirsch-Schneider'sche willkommen sein. Ich empfehle ihn angelegentlichst."

„As a practical and trustworthy guide to the apothecary the work will be appreciated by all, who may consult it." (American Journal of Pharmacy 1891 No. 6.)

„Van de drie commentaren die op het Arzneibuch für das Deutsche Reich verschenen zijn, staat deze in het midden en treffen wij hier niet de beknoptheid van de eene, noch de uitgebreidheid van de andere aan. Voor de meeste apothekers biedt deze commentaar aan wat zij verlangen: een handig boek, waarin men bij de uitoefening van zijn beroep spoedig kan opslaan wat men wenscht en kan vinden wat men zoekt" (Pharmaceutisch Weekblad 1891 No. 11.)

„Mit der Schlusslieferung liegt nun der Hirsch'sche Kommentar vollendet vor. Wir fassen unsere zeitweiligen Beurtheilungen dahin zusammen, dass mit demselben der Fachwissenschaft ein Werk geschenkt ist, dessen Anschaffung und fleissige Benutzung nicht genug empfohlen werden kann." (Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1891 No. 20.)

„Die Herausgeber haben ihren Plan in mustergültiger Weise durchgeführt." (Deutsche medicin. Wochenschrift 1891 No. 20.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google